

Über die Molekularstrahlepitaxie von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Heterostrukturen und deren optische Charakterisierung

Dissertation

Andreas Graber

JUSTUS-LIEBIG-



UNIVERSITÄT
GIESSEN

Über die Molekularstrahlepitaxie von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Heterostrukturen und deren optische Charakterisierung

Beim Fachbereich Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen
eingereichte Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Andreas Graber

geb. in München

Tag der Einreichung:

15.02.2000

Tag der mündlichen Prüfung:

28.04.2000

I. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen

2000

1 Einleitung	1
2 Materialeigenschaften der III-V Nitride	6
2.1 Kristallographische Eigenschaften	6
2.2 Elektronische Eigenschaften	9
2.3 Epitaxieverfahren	12
2.4 Probleme der Heteroepitaxie	15
3 GaN Molekularstrahlepitaxie	18
3.1 GaN Pufferschichten	18
3.2 GaN, GaN:Si, GaN:Mg	20
4 In_xGa_{1-x}N Molekularstrahlepitaxie	25
4.1 Variation der Abscheidetemperatur T_{Substrat}	26
4.2 Variation des Indiumangebotes Φ_{In}	27
4.3 Variation des Galliumangebotes Φ_{Ga}	28
4.4 Variation des Stickstoffangebotes Φ_{N}	29
4.5 Wachstumsmodell	30
4.5.1 Substrattemperatur T_{Substrat}	34
4.5.2 Galliumangebot Φ_{Ga}	35
4.5.3 Stickstoffangebot Φ_{N}	36
4.5.4 Indiumangebot Φ_{In}	35
4.5.5 Wechselwirkung T_{Substrat} und Φ_{Ga}	36
4.5.6 Wechselwirkung Φ_{Ga} und Φ_{In}	38
4.5.7 Wechselwirkung T_{Substrat} und Φ_{N}	40
4.5.8 Wechselwirkung Φ_{N} und Φ_{In}	41
4.6 Kennzeichen des MBE In _x Ga _{1-x} N Prozesses	42
5 Dotierte In_xGa_{1-x}N Epitaxieschichten	44
5.1 Kompositionsschwankungen	44
5.2 Ladungsträgerdichte	48

5.3 Optische Eigenschaften	50
5.3.1 Lumineszenzhalbwertsbreite	51
5.3.2 Leistungsabhängige PL Messungen	53
5.3.3 Temperaturabhängige PL Messungen	56
5.3.4 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen	63
5.3.5 Photothermische Deflektionsspektroskopie	64
5.3.6 Photoreflektometrie	70
5.4 Diskussion	72
6 Undotierte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten	76
6.1 Stöchiometrische $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben	76
6.1.1 Temperaturabhängige PL Untersuchungen	77
6.1.2 Zeitaufgelöste PL Untersuchungen	81
6.2 Einfluß des III-V Verhältnisses auf die optischen Eigenschaften	82
6.2.1 Temperaturabhängige PL Messungen	84
6.2.2 Zeitaufgelöste PL Messungen	88
6.2.3 Photoreflektometriemessungen	89
6.3 Diskussion	90
7 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED Strukturen	92
7.1 Elektrolumineszenzuntersuchungen	93
7.1.1 Temperaturabhängige Elektrolumineszenz	93
7.1.2 Leistungsabhängige Elektrolumineszenz	96
7.2 IU-Kennlinien der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED Strukturen	99
7.3 Diskussion	103
7.3.1 Lumineszenzmodell der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED	103
7.3.2 Ladungstransport in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED	106
8 Zusammenfassung	109
9 Literaturverzeichnis	113
10 Publikationen	121
11 Danksagung	122

1 Einleitung

H. J. Round entdeckte 1907 die Lichterzeugung in einem Festkörper durch elektrische Anregung eines SiC Kristalls [Rou07]. 1951 erklärte K. Lehovec [Leh51] diesen Effekt als die strahlende Rekombination von Minoritätsladungsträgern in einem Halbleiter. H. Welker erkannte 1952 [Wel52] die III-V Verbindungen auf Arsen und Phosphorbasis als Halbleiter die zur Lichterzeugung genutzt werden können. Innerhalb weniger Jahre wurde Lichtemission im infraroten [Loe59], roten und gelbgrünen [Ger61] Spektralbereich mittels Störstellenlumineszenz über Defektzustände in der Bandlücke von GaP verwirklicht. Ebenso wurden die zugrundeliegenden Rekombinationszentren, das Zn-O Paar für GaP Rotlichtdioden [Hen68] und die isoelektronischen Zentren des Stickstoffs in grünemittierenden GaP Dioden [Tho65], identifiziert. Die Optimierung der Kristallzüchtungsverfahren und die Entwicklung neuer Epitaxieverfahren (z.B. Gasphasenepitaxie [Rüh65]) ermöglichte die Herstellung von Mischkristallen in den Systemen GaAs, AlAs und GaP. Diese Kristalle zeigten intensive infrarote und rote Lumineszenz über Band-Band Rekombinationen. Damit begann die kommerzielle Nutzung der Optoelektronik. Anwendungen waren Rot- und Grünlicht emittierende Leuchtdioden (LED), sowie Infrarot emittierende Laserdioden (LD) für die Konsumerelektronik.

Ein großes Problem der LEDs als effiziente farbige Lichtquellen war lange Zeit der Mangel an lichtstarken blauen und grünen LEDs. Blau als eine der drei Grundfarben wird benötigt um das gesamte Farbspektrum zu reproduzieren. Damit können großflächige Echt-Farben Werbedisplays oder Fernsehbildschirme realisiert werden. Der Informationsgehalt optischer Datenträger läßt sich durch die Verwendung blau oder ultraviolett emittierender LD gegenüber den momentanen infraroten LDs vervierfachen. Daneben gibt es auch vielfältige Anwendungsmöglichkeiten z. B. in der Medizin und der Umweltanalytik. Mit blauen und grünen Halbleiter LEDs und LDs kann das Potential der Optoelektronik deutlich erweitert werden.

Daher ist es auch nicht weiter verwunderlich, daß bereits seit Beginn der Siebziger Jahre Untersuchungen an Halbleitermaterialsystemen mit Bandlücken im grünen und blauen Spektralbereich durchgeführt werden. Vor allem die II-VI Verbindungshalbleiter auf ZnSe-

Basis [Xie92, Eas95], sowie SiC [Kog91, Edm94] und III-V Nitridverbindungen wie GaN [Gri70], [Pan71] sind vielversprechende Materialsysteme.

Enorme Fortschritte wurden zunächst bei grünen LEDs und LDs auf Basis der II-V Verbindungen gemacht. Doch die kurzen Lebensdauern dieser Bauelemente (ca. 100h) verhindern im Moment noch eine kommerzielle Vermarktung.

Wegen der indirekten Bandlücke von SiC liegt die Leuchtstärke der blauen SiC LEDs nur bei etwa 10-20 mcd. Trotz dieser geringen Werte waren sie lange Zeit die einzigen kommerziell verfügbaren blau emittierenden Halbleiterbauelemente [Kog91, Edm94].

GaN und seinen ternären Verbindungshalbleiter InGaN und AlGaN haben direkte Bandlücken. Für optoelektronische Anwendungen ist dies wegen der effizienten Rekombination vorteilhaft. Die Bandlückenenergie der Mischkristalle variiert, abhängig von der Zusammensetzung, zwischen 1.95eV (InN) und 6.2eV (AlN) bei Raumtemperatur [Edg94]. Damit sind die III-V Nitridverbindungshalbleiter geeignet für lichtemittierende Bauelemente im kompletten sichtbaren Spektralbereich.

Die ersten III-V Nitridverbindungshalbleiter litten an mangelnder Qualität und Größe der Kristalle. Volumenkristalle aus der Schmelze können nicht gezogen werden, da bei den hierfür nötigen Schmelztemperaturen ($T^{\text{AlN}} = 3487\text{K}$, $T^{\text{GaN}} = 2791\text{K}$, $T^{\text{InN}} = 2146\text{K}$, [Edg94]) der Stickstoffpartialdruck im Reaktor nicht mehr zu beherrschen ist. Damit standen zunächst auch keine Substrate für die homoepitaktische Abscheidung von Schichten hoher kristalliner Qualität zur Verfügung. Die Schichten mußten heteroepitaktisch auf Fremdsubstraten mit beachtlichen Fehlanpassungen abgeschieden werden. Hinzu kam die hohe intrinsische n-Leitfähigkeit die eine kontrollierte p-Dotierung und damit die Realisierung einfacher Bauelemente zunächst unmöglich machte. Durch die Weiterentwicklung moderner Epitaxieverfahren, wie z. B. VPE (**V**apor **P**hase **E**pitaxy), MOCVD (**M**etal **O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition) und MBE (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy) konnte die Materialqualität immer weiter verbessert werden. Ein entscheidender Schritt war die Entwicklung von AlN- [Ama86], [Aka89], [Ama88] und GaN- [Nak91a], [Nak91b] Pufferschichten, die die heteroepitaktische Abscheidung auf Fremdsubstraten ermöglichten. Die Entdeckung der reproduzierbaren Aktivierung der p-Dotierung mittels LEEBI (**L**ow **E**nergy **E**lectron **B**eam **I**rridiation) 1989 durch Amano et al. [Ama89], [Ama91] rückte die III-N Verbindungshalbleiter dann in den Mittelpunkt reger Forschungsaktivitäten. Die

Fortschritte in der Materialqualität seitdem sind enorm. So konnten bereits kommerziell erhältliche blau, grün und gelb emittierende LEDs mit Lumineszenzintensitäten über 10cd [Nak95a], [Nak95b], [Nak95c] verwirklicht werden. Das Hauptinteresse der III-V Nitridforschung konzentriert sich momentan auf die Entwicklung und Optimierung von Laserdioden, die bei Zimmertemperatur betrieben werden können. Die Nachricht vom ersten funktionierenden Halbleiterlaser auf der Basis von III-Nitriden erreichte die Fachwelt im Dezember 1995. Wie erwartet gelang es der Forschergruppe um Shuji Nakamura im Forschungs- und Entwicklungszentrum der Firma Nichia Chemical Industries als ersten die elektrisch gepumpte stimulierte Emission aus einer InGa_N Quantenwellstruktur zu beobachten. Diese Laserstruktur wurde im Pulsbetrieb mit einem Einschaltzyklus von 0.1%, einer Schwellstromdichte von 4000 A/cm² und einer Spannung von 34 V betrieben [Nak96a]. Bereits ein Jahr später demonstrierte S. Nakamura auf dem MRS Fall Meeting in Boston eine verbesserte Laserdiode, die nun im Dauerbetrieb mit einer Ausgangslichtleistung von 1mW bei $\lambda=405\text{nm}$ betrieben wurde. Die Lebensdauer dieser Diode war allerdings zunächst noch auf etwa 35 Stunden begrenzt. Wiederum etwa ein Jahr später, auf dem 24th International Symposium on Compound Semiconductors ISCS'97 in San Diego, stellte S.Nakamura eine verbesserte Laserdiode mit einer extrapolierten Lebensdauer von 1150 Stunden im Dauerbetrieb bei Zimmertemperatur (16mA Vorwärtstrom, 5.5V Vorwärtsspannung) vor.

Trotz dieser beachtlichen Fortschritte in den Material- und Bauelementeeigenschaften der Gruppe-III Nitride sind viele grundsätzliche Fragen zur Epitaxie und zu den mikroskopischen Eigenschaften ungeklärt.

Aufgabe dieser Doktorarbeit waren Untersuchungen an mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellten In_xGa_{1-x}N Proben, um geeignete Prozeßbedingungen für die Abscheidung von Heterostrukturen für Leuchtdioden zu finden. Es mußten die Materialeigenschaften der abgeschiedenen Schichten verstanden werden und der Wachstumsprozeß im Hinblick auf die optischen Eigenschaften optimiert werden. Dabei stellten sich folgende Fragen:

- Wie funktioniert die MBE Abscheidung von In_xGa_{1-x}N? Gibt es eine umfassende Beschreibung des komplexen Wachstumsprozesses?
- Wie ist die Kompositionsabhängigkeit der In_xGa_{1-x}N Bandlücke vom In-Gehalt x_{In} ?

- Welche Rekombinationsmechanismen liegen der Lumineszenz in undotierten und Si dotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Heterostrukturen zugrunde?
- Was bestimmt die Elektrolumineszenz und den Ladungsträgertransport der MBE gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED Strukturen?

Der Mangel an gesicherten Informationen im neuen Materialsystem der Nitride, speziell bei dem ternären Verbindungshalbleiter $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, führten zur Anwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Methoden, um durch das Zusammenspiel der Ergebnisse ein zusammenhängendes Bild zu bekommen. Die verschiedenen Meßmethoden werden, soweit es sich um allgemein bekannte Methoden handelt (wie z.B: Photolumineszenzmessungen, Θ - 2Θ Röntgenmessungen oder SIMS Messungen), nicht erläutert, da dies den Rahmen der Arbeit sprengen würde. Einzig bei den photothermischen Deflektionsmessungen (PDS) und den Photoreflektometriemessungen wird ein kurzer Abriß des Meßprinzips gegeben, um die gezeigten Meßergebnisse transparenter zu machen.

Es zeigte sich schnell, daß die Abscheidung von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit MBE sehr viel komplexer ist als die GaN Epitaxie. Da $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ als aktive Zone für die blau und grün emittierende Leuchtdioden benötigt wurde mussten grundlegende Untersuchungen zum Wachstumsprozeß durchgeführt werden. Es galt den In-Einbau zu beeinflussen um über die Bandlückenvariation die Lichtemission kontrollieren zu können. Dazu wurde eine semi-empirische Beschreibung entwickelt, welche die gezielte Einstellung eines definierten In-Gehaltes x_{In} aus den Maschineneinstellungen der MBE Kammer ermöglicht. Die Abhängigkeit der Bandlückenenergie der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Mischkristalle vom In-Gehalt x_{In} , der sogenannte Bowing Parameter b , wurde bestimmt. Parallel dazu wurden die optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten untersucht. Es konnten die Rekombinationsmechanismen undotierter und dotierter $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten identifiziert werden. Ebenso wurde der komplette Vorgang von der Ladungsträgerinjektion bis zur Ladungsträgerrekombination in $\text{GaN:Si/In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N/GaN:Mg}$ Doppelheterostrukturen untersucht und beschrieben.

Der Aufbau der Arbeit spiegelt diese Schwerpunkte wider. Nach einer Beschreibung der bekannten Materialparameter der Nitride in Kapitel 2 folgt ein kurzer Überblick der Eigenschaften MBE gewachsener GaN Schichten in Kapitel 3. Dies beinhaltet auch die Beschreibung Mg- und Si-dotierter MBE GaN Schichten, da diese für die Abscheidung der

GaN:Si/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN:Mg Doppelheterostrukturen benötigt werden. Eine ausführliche Beschreibung der p- und n-Dotierung der MBE GaN Schichten findet sich in [Rie97], [Rie97b] und [Tew96]. Im vierten Kapitel schließt sich die Beschreibung des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses im Rahmen eines statistischen Modells an. Die Lumineszenz Si dotierter $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten wird in Kapitel 5 diskutiert. Das sechste Kapitel beschreibt die exzitonische Lumineszenz undotierter $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben und deren Abhängigkeit vom Stickstoffangebot. Im Kapitel 7 werden schließlich die elektrischen und optischen Eigenschaften der MBE gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LEDs beschrieben. In jedem Kapitel werden zunächst die durchgeführten Experimente beschrieben. Am Ende der Kapitel folgt dann eine Diskussion der Experimente. Das letzte Kapitel faßt schließlich die Ergebnisse dieser Arbeit nochmals zusammen und gibt einen Ausblick zur $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Molekularstrahlepitaxie.

2 Materialeigenschaften der III-V Nitride

2.1 Kristallographische Eigenschaften

Die Gruppe-III-Nitride GaN, InN, AlN und deren Verbindungen existieren in zwei Kristallmodifikationen. Die kubische Zinkblendestruktur und die hexagonale Wurtzitstruktur unterscheiden sich in den Bandlücken und in der Stapelfolge entlang der äquivalenten Richtungen $[00\cdot1]$ und $[111]$. Betrachtet man in Abbildung 2.1 die Einheitszelle der Wurtzitstruktur in der $[00\cdot1]$ -Richtung so sind die Doppelschichten aus Anionen und Kationen in der Folge ABAB gestapelt. Bei der kubischen Zinkblendestruktur sind die Basisatome der Tetraeder in $[111]$ -Richtung um jeweils 60° verdreht. Die Stapelfolge der Gitterebenen ist hier ABCABC.

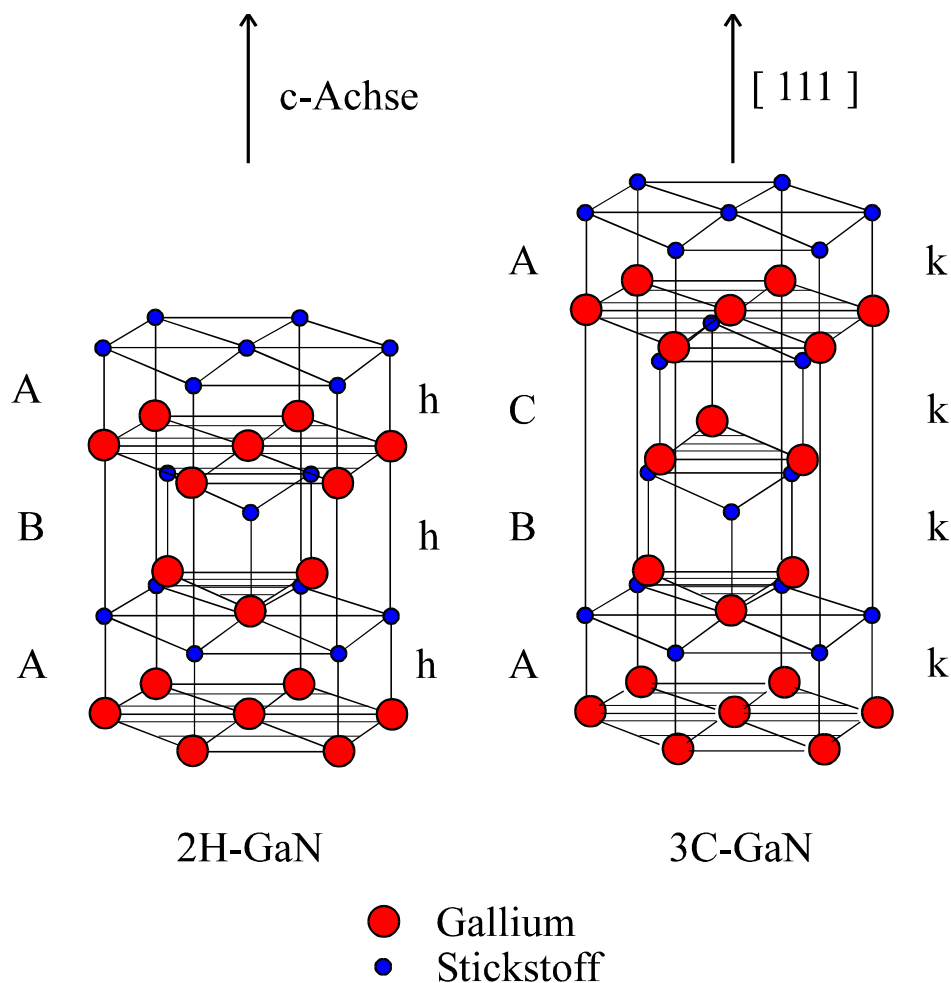


Abbildung 2.1: Einheitszellen der hexagonalen (2H) und der kubischen (3C) Kristallmodifikationen von GaN.

In beiden Gittern sind die Metall- und Stickstoffatome vierfach koordiniert mit einer lokalen tetragonalen Symmetrie. Da jede Stapelebene aus einer Lage Anionen und Kationen besteht ergeben sich polare Achsen, die zu piezoelektrischen Eigenschaften führen. Die hexagonale Struktur ist die stabilere Kristallmodifikation. Wegen der geringen Energieunterschiede in den Bildungsenthalpien (Tabelle 2.1) können auch polytype Kristalle wachsen die beide Kristallgitter enthalten. Durch eine geeignete Substratwahl ist jedoch die Abscheidung epitaktischer Filme einer Modifikation mit einer Phasenreinheit >99% möglich.

Referenz		WZ a (Å)	WZ c (Å)	WZ c/a	ZB a (Å)	ΔE_{WZ-ZB} (meV/Atom)
AlN	theor. [Yeh92]	3,099 (0K)	4,997 (0K)	1,612	4,365	-18,4
	exp. [Yim74]	3,112 (298K)	4,980 (298K)	1,6		
GaN	theor. [Yeh92]	3,095 (0K)	5,000 (0K)	1,633	4,364	-9,88
	exp. [Pow90]	3,192 (295K)	5,196 (295K)	1,628	4,531	
InN	theo. [Yeh92]	3,536 (0K)	5,709 (0K)	1,615	4,983	-11,4
	exp. [Tya77]	3,545	5,703	1,609		

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten der Wurzit und Zinkblendestruktur für AlN, GaN und InN. Außerdem ist der berechnete Unterschied der Bildungsenthalpien beider Modifikationen aufgeführt.

Für kubisches GaN wird z. B. GaAs oder Si als Substrat verwendet [Yan96]. Bei hexagonalem GaN sind Saphir und 6H-SiC die gebräuchlichsten Substrate. Die Kontrolle der Phasenreinheit erfolgt über Röntgenmessungen der unterschiedlichen Gitterkonstanten von hexagonaler und kubischer Einheitszelle. Die unterschiedlichen Kristallsymmetrien erlauben dabei die eindeutige Zuordnung der Röntgenreflexe zu den beiden Kristallmodifikationen [Höp97]. Eine andere Möglichkeit sind Ramanmessungen der Gitterschwingungen, da diese sich für das hexagonale und das kubische Kristallgitter unterscheiden [Ram96], [Ram97], [Sie97].

Bandstrukturechnungen lassen sowohl für die kubische als auch die hexagonale Struktur von GaN, InN und AlN direkte Bandlücken erwarten [Chr94]. Das s-artige Leitungsbandminimum ist nicht entartet, während das p-artige Valenzbandmaximum dreifach entartet ist. Im kubischen Kristall wird diese Entartung durch die Spin-Bahn-Kopplung in ein nicht entartetes und ein zweifach entartetes Band teilweise aufgehoben. Das

anisotrope Kristallfeld im hexagonalen Kristall führt zu einer vollständigen Aufspaltung in die sogenannten A-, B- und C-Subbänder.

Die Gruppe-III-Nitride haben auch bemerkenswerte thermische Eigenschaften, wie dies Tabelle 2.2 im Vergleich mit den Substraten Saphir und 6H-SiC, sowie den konventionellen Halbleitern Silizium (Si) und Galliumarsenid (GaAs) zeigt. Die Temperatur T_{DE} die als Beginn der Materialdekomposition verstanden werden kann beschreibt die thermische Stabilität des Materials und legt prinzipiell die maximale Betriebstemperatur für Bauelemente fest. Wichtig ist die thermische Leitfähigkeit κ , die den Transport von Verlustwärme aus den Bauelementen bestimmt. Dies kann zum Beispiel bei der Wahl des Substrates für Hochleistungsbauelemente oder Laserdioden ein Vorteil von 6H-SiC gegenüber Saphir werden. Eine möglichst geringe thermische Aktivierung von Ladungen, auch bei erhöhten Temperaturen, ist für die einwandfreie Funktion von Bauelementen nötig. Auch hier zeigen die Nitride aufgrund der großen Bandlücken gegenüber den konventionellen Halbleitern die besseren Materialeigenschaften. So ist die thermische Aktivierung intrinsischer Ladungsträger in GaN bei 600K etwa um den Faktor 10^{20} geringer als in Si. All diese Eigenschaften machen die Gruppe-III-Nitride auch zu potentiellen Kandidaten für Hochleistungs- und Hochtemperaturbauelemente.

Material	$T_{DE}(^{\circ}\text{C})$ bei $p=10^{-6}\text{mbar}$	κ (W/cmK) bei RT	E_{gap} (eV) bei RT
InN	630 [Amb96]	0,8 [Edg94]	1,9
GaN	850 [Amb96]	1,3	3,4
AlN	1040 [Amb96]	2,0	6,2
Al ₂ O ₃	2040 [Fra]	3,5	8,3 [Fra]
6H-SiC	1200 [Lan84a]	4,9	3,2 [*]
Si	1150 [Lan84b]	1,5	1,1 [*]
GaAs	700 [Lan84b]	0,5	1,4

Tabelle 2.2: Dekompositionstemperatur T_{DE} beim Dampfdruck 10^{-6}mbar , thermische Leitfähigkeit κ und Bandlücke E_{gap} der III-Nitride, der geläufigen Substrate, sowie Si und GaAs. Die Werte stammen, soweit nicht anders zitiert aus [Str92] (* indirekte Bandlücke).

Das große Interesse an den Nitriden besteht jedoch vor allem aufgrund der direkten Bandlücken im sichtbaren Spektralbereich. Damit ist die Realisierung effizienter blauer und grüner Leuchtdioden möglich. Für deren Leistungsfähigkeit sind die Eigenschaften der

Heteroübergänge von Bedeutung. Tabelle 2.3 zeigt diese für die ternären Verbindungen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ im Vergleich zu anderen Materialsystemen. Die Variation der Bandlücke mit der Gitterkonstanten $\frac{\partial E_{\text{gap}}}{\partial a}$ beschreibt das sogenannte "Carrier confinement".

Darunter versteht man die Lokalisierung Ladungsträgern in Heterostrukturen, was besonders wichtig ist für die Schwellstromdichte von Laserdioden. Je ausgeprägter die Ladungsträgerlokalisierung ist, desto leichter kann eine Besetzungsinversion als erste Voraussetzung für Laseroszillationen erreicht werden. Genauso wichtig ist das sogenannte "Optical confinement" welches als die Änderung des Brechungsindex mit der Gitterkonstanten $\frac{\partial n}{\partial a}$ definiert ist. Hiermit wird die Lichtführung bzw. -ausbreitung in den Heterostrukturen beschrieben. Da die Laseroszillation erst erhalten bleibt, wenn die optische Verstärkung durch das aktive Material die möglichen Verluste übersteigt, ist eine ausgeprägte Lichtführung im Bereich der Besetzungsinversion die zweite notwendige Voraussetzung für eine Laserdiode. Beide Bedingungen werden durch die Nitride gut erfüllt wie der Vergleich mit den II-V bzw. den III-V Arsen Verbindungshalbleitern zeigt. Vor allem $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ hat besonders ausgeprägte "Confinement Eigenschaften".

Material	Bandlücke bei RT (eV)	Emmisionswellen- länge (nm)	$\delta E_{\text{gap}}/\delta a$ (eV/Å)	$\delta n/\delta a$ (Å ⁻¹)
AlGa _N	3,4-6,2	365,6-200	36,4	6,75
InGa _N	1,9-3,4	652,4-356,6	4,2	1,2
ZnSeS	2,67-3,67	464-337,7	3,9	0,55
CdZnSe	1,67-2,67	742,2-464	2,5	2,5
GaAlAs	1,43-2,16*	866,8-573,8*	10,4	-
InGaAs	0,36-1,43	3443-866,8	0,54	0,04

Tabelle 2.3: Technologische Materialparameter bei RT die für lichtemittierende Bauelemente wichtig sind (aus [Str94]).

2.2 Elektronische Eigenschaften

Aufgrund der hohen Elektronendriftgeschwindigkeit sind die Nitride für elektronische Bauelemente mit hohen Schaltfrequenzen geeignet. Theoretische Rechnungen von M. S. Shur [Shu95] lassen Werte von ca. $2 \cdot 10^5$ m/s für die Elektronendriftgeschwindigkeit von

GaN bei Raumtemperatur erwarten. In der Praxis sind Driftgeschwindigkeit und Hallbeweglichkeit jedoch geringer als erwartet. Dies liegt vor allem an den intrinsischen und extrinsischen Defekten der Schichten. Sauerstoff und Silizium sind die wahrscheinlichsten Verunreinigungen die zu einer Hintergrunddotierung von typischerweise $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur führen. Einzig bei mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsenen Schichten konnten Ladungsträgerdichten $< 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ reproduzierbar erreicht werden [Rie98]. Erschwerend ist die Tatsache, daß es sich im allgemeinen um kompensiertes Material handelt, wobei über die Natur der tiefen Defektzentren keine Klarheit besteht. Abbildung 2.2 zeigt den Zusammenhang zwischen Ladungsträgerbeweglichkeit und -konzentration wie sie bei Raumtemperatur aus Hallmessungen bestimmt wurden.

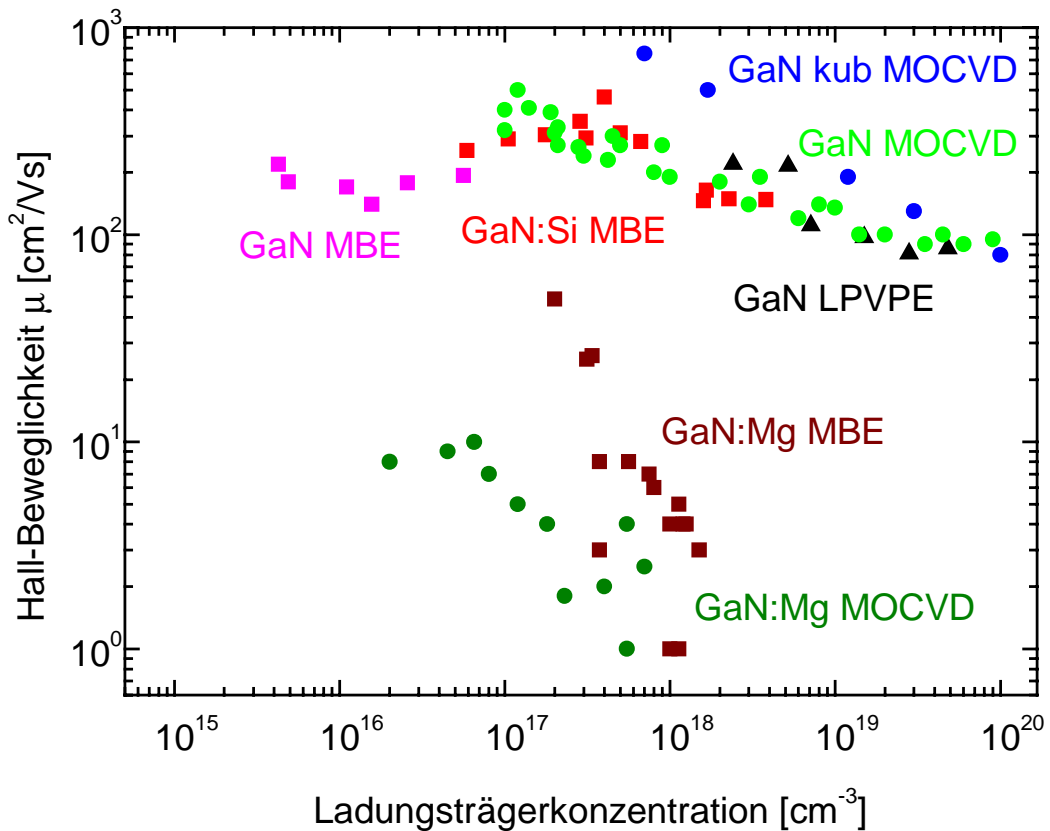


Abbildung 2.2: Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration für n- und p-Typ GaN. Die Ergebnisse der MOCVD Proben stammen aus [Rie97a], die der MBE Proben aus [Rie97], [Rie97b], [Tew96] und die LPVPE Ergebnisse stammen aus [Mey97].

Die Ladungsträgerbeweglichkeit dotierter hexagonaler GaN Schichten liegt dabei unter den theoretisch berechneten Werten. Ein Grund hierfür ist sicherlich die bereits erwähnte Teilkompensation der Ladungsträger. Die gesamte Störstellenkonzentration liegt deutlich über der Konzentration freier Ladungsträger und führt zur Streuung der Ladungsträger. Zumindest für MBE gewachsene Proben scheint dieses Modell zu stimmen, wie das beobachtete Maximum der Ladungsträgerbeweglichkeit bei leichter Dotierung mit Silizium im Bereich $n=1-4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ zeigt. Wird bei geringen Hintergrundkonzentrationen das Material leicht n-dotiert, so sinkt der Kompensationsgrad $\frac{N_D - N_A}{N_D}$ und es stehen mehr frei bewegliche Ladungsträger zur Verfügung. Unter der Annahme, daß sich die Anzahl der kompensierenden Defektzentren nicht im gleichen Maße erhöht hat, werden diese Streuzentren im Mittel besser abgeschirmt und die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt. Bei weiterer Erhöhung der Dotierung sinkt die Beweglichkeit der Ladungsträger wieder ab, da die Qualität der Kristalle schlechter wird und es auch zur Streuung zwischen den Elektronen kommen kann.

Die experimentell gemessenen Löcherbeweglichkeiten liegen nahezu zwei Größenordnungen unter den Elektronenbeweglichkeiten. Die etwa viermal größere effektive Löchermasse [Str92] kann diese Ergebnisse nicht erklären. Bei allen geläufigen Herstellungsverfahren kann p-dotiertes GaN momentan nur durch die Überkompensation der Hintergrunddotierung erfolgen. Deutliche Fortschritte sind also erst nach einer gezielten Reduzierung des n-Hintergrundes zu erwarten. Die geringe Effizienz der p-Dotieratome (Mg, Zn, Cd) macht außerdem den Einbau von ca. $10^{19}-10^{20}$ Fremdatomen cm^{-3} notwendig, um Löcherkonzentrationen $\leq 10^{18} \text{cm}^{-3}$ zu erreichen. Diese große Konzentration von Fremdatomen stört das Kristallgitter und ist auch ein Grund für die niedrigen Löcherbeweglichkeiten. Für p-dotiertes GaN zeigt Abbildung 2.2 einen signifikanten Unterschied zwischen MBE- und MOCVD gewachsenen Schichten. Bei MBE-gewachsenem GaN:Mg lassen sich höhere Löcherkonzentrationen und -beweglichkeiten erreichen. Die Abnahme der Löcherbeweglichkeit mit zunehmender Mg-Dotierung beruht auf dem gleichen Effekt wie bei der Si-Dotierung. Erschwerend ist außerdem die Tatsache, daß mit zunehmender Konzentration des p-Dopanden Magnesium die Aktivierung elektrisch aktiver Löcher abnimmt. Dies liegt daran, daß die thermische Aktivierung der Löcher nicht nur von der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Magnesiumniveau abhängt, sondern auch

vom Verhältnis der Zustandsdichte im Valenzband und der Zustandsdichte des Störstellenniveaus. Es läßt sich abschätzen, daß die technologisch realisierbare maximale Löcherkonzentration bei $p \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ liegen wird [Bar98], wie es auch Abbildung 2.2 andeutet. Für höhere Löcherkonzentrationen müsste der Magnesiumanteil bei etwa 10^{21} - 10^{22} Atomen cm^{-3} liegen. Dann handelt es sich aber nicht mehr um dotierte GaN Kristalle, sondern um eine Legierung aus GaN und Magnesium. Die Löcherkonzentrationen der MOCVD gewachsenen GaN:Mg Proben sind geringer, da die n-Typ Hintergrunddotierung höher ist. Von dem eingebauten Magnesium wird zunächst ein größerer Anteil zur Kompensation benötigt als bei MBE Proben. Der Rest trägt dann zur Löcherkonzentration bei.

2.3 Epitaxieverfahren

Die homoepitaktische Abscheidung von GaN auf Eigensubstraten, sowie die Züchtung von GaN aus der Schmelze ist nicht möglich. Der theoretische Schmelzpunkt für GaN liegt bei etwa 2500°C [Vec73]. Wegen des sehr hohen Stickstoffpartialdrucks von AlN, GaN und InN bei Wachstumstemperaturen von etwa 500 - 1100°C würden sich die Nitride jedoch bereits thermisch zersetzen, lange bevor sie schmelzen [Amb96]. Daher ist auch die Herstellung großer Kristalle aus der Schmelze wie man es von anderen Halbleitern kennt sehr schwierig. Dennoch gelingt mit beträchtlichem technischen Aufwand die Erzeugung fingernagelgroßer GaN Plättchen über einen Hochdruckprozeß. Hierbei werden bei 1.5GPa Stickstoff Überdruck GaN Einkristalle aus einer Schmelze gezogen [Por89].

Für die industrielle Epitaxie von Nitriden bleibt im Moment nur die Heteroepitaxie auf Fremdsubstraten. Durch die Verwendung von Pufferschichten zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht und die Weiterentwicklung moderner Epitaxieverfahren wurden dabei große Fortschritte erreicht.

Einen umfassenden Überblick der verschiedenen angewandten Verfahren zur Herstellung von InN, GaN, AlN und deren Mischkristallen geben Übersichtsartikel sowie die darin zitierten Referenzen [Str92], [Edg94], [Moh95], [Amb98].

Zu den gängigen Epitaxieverfahren gehört u.a. das sogenannte Chlor-Hydrid-Transportverfahren (HVPE= hydrid vapor phase epitaxy). Diese Methode ist geeignet zur Herstellung relativ dicker GaN Schichten, da Wachstumsraten von einigen $10\mu\text{m/h}$ erreicht

werden. Diese dicken Schichten können zum Beispiel als Quasisubstrate für die Homoepitaxie verwendet werden [Fis99].

Die gebräuchlichste Methode ist die chemische Abscheidung aus der Gasphase mit metallorganischen Vorstufen (MOCVD= metal organic chemical vapor deposition). Die verwendeten Vorstufen sind TMG (Trimethylgallium), TMI_n (Trimethylindium), TMAI (Trimethylaluminium) und TEG (Triethylgallium), die zusammen mit Ammoniak NH₃ bei etwa 1000-1100°C auf den Substraten abgeschieden werden. Diese Wachstumsmethode allein und in Verbindung mit HVPE gewachsenen Quasisubstraten brachte bisher die größten und schnellsten Erfolge bei der Material- und Bauelementeentwicklung. Nakamura konnte dies eindrucksvoll mit der Entwicklung einer GaN basierten Laserdiode auf überwachsenen GaN-Quasisubstraten (ELOG-Struktur) [Nak98] demonstrieren.

Eine weitere vielversprechende Methode zur Nitrid Abscheidung ist die in dieser Arbeit benutzte Molekularstrahlepitaxie (MBE= molecular beam epitaxy). Hierbei werden die Ausgangselemente (mit Ausnahme des Stickstoffs) aus Feststoffzellen verdampft und die so entstehenden Atomstrahlen der Elemente kontrolliert auf das beheizte Substrat gelenkt. Stickstoff kann entweder über NH₃ angeboten werden, welches auf den geheizten Substraten thermisch zerlegt wird (ähnlich dem MOCVD Prozeß) oder über die Zerlegung molekularen Stickstoffs in sogenannten Plasmaquellen. Es wird zwischen ECR (electron cyclotron resonance) Quellen und RF (radio frequency) Plasmaquellen unterschieden. Die Molekularstrahlepitaxie weist gegenüber den bisher erwähnten Methoden grundlegende Unterschiede auf. Die Abscheidung geschieht im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen (600-800°C) da der Stickstofffluß unabhängig von der Substrattemperatur eingestellt werden kann. Man erwartet dadurch Vorteile bei allen Prozessen die Elemente mit hohen Dampfdrücken verwenden. Also speziell bei der p-Dotierung und bei der Herstellung von In_xGa_{1-x}N Mischkristallen. Durch die Verwendung von Feststoffquellen für die Ausgangs- und die Dotierstoffe kann mit reinsten Materialien gearbeitet werden. Damit ist die Gefahr der Kontamination der Schichten mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Kohlenwasserstoffverbindungen gering.

Für diese Arbeit wurde eine kommerzielle VG SEMICON V80 MBE-Anlage benutzt (siehe Abbildung 2.3), die für die Abscheidung von III-Nitriden optimiert wurde. Die Gruppe-III Elemente Al, Ga, In und die Dotierstoffe Si und Mg werden über Feststoffeffusionsquellen angeboten. Stickstoff als Gruppe-V Element wird über eine Radiofrequenz (RF)

Plasmaquelle CARS25 der Firma OXFORD zugeführt. Der Stickstofffluß wird über den Druck des N₂-Gasanschlusses kontrolliert. Der Hintergrunddruck in der Wachstumskammer ist typischerweise $\approx 10^{-10}$ mbar, steigt jedoch während der Epitaxie durch den zugeführten Stickstoff auf $\approx 10^{-4}$ mbar an.

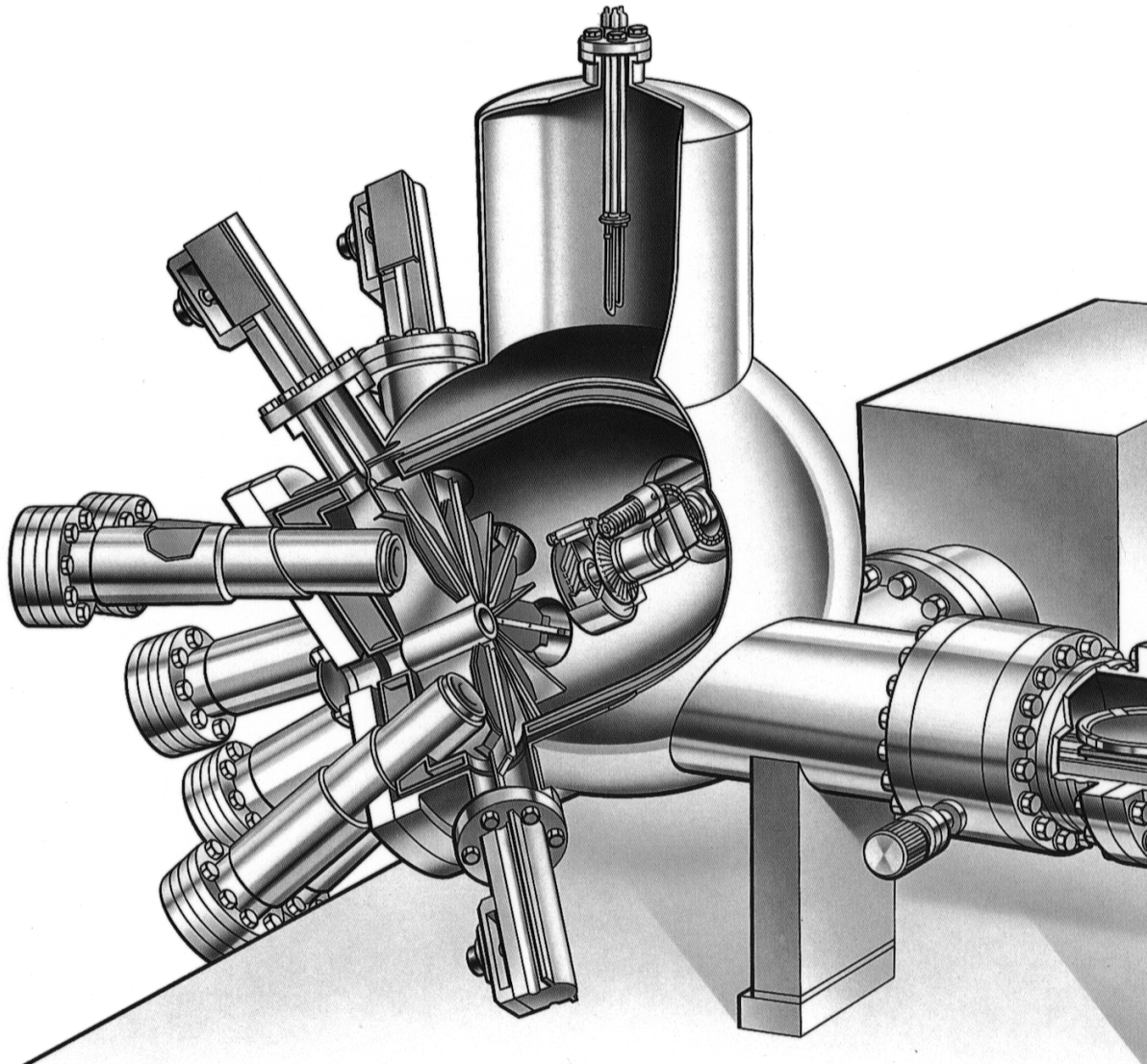


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten VG SEMICON V80 MBE-Anlage.

Die 2" α -Saphir Substrate werden über Strahlungseinkopplung an der metallbesputterten Rückseite auf Temperaturen zwischen 600 und 800°C geheizt. Die Temperaturmessung geschieht über ein Pyrometer. Bei dieser Messung ist die Kontrolle über eine absolute Referenz nicht möglich. Daher ist der Vergleich von Abscheidetemperaturen unterschiedlicher Anlagen sehr schwierig. Die geringen Wachstumstemperaturen sind möglich, da für den Stickstofffluß eine Plasmaquelle verwendet wird, die hochreaktiven

Stickstoff in atomarer Form und als angeregte Moleküle zur Verfügung stellt. Damit ist die Substrattemperatur vom Stickstoffangebot entkoppelt und nur durch die Anforderungen für epitaktisches Wachstum, wie z. B. die Beweglichkeit von Oberflächenadatomen bestimmt. Moustakas et al konnten zeigen, daß hierfür bereits etwa 700°C ausreichend sind [Mou92].

Mit der Anlage werden Wachstumsraten von 0,2µm/h für GaN Pufferschichten bis zu 1µm/h für GaN erreicht. Dabei ist die Wachstumsrate nur anlagenbedingt durch die eingekoppelte RF-Leistung (≈600W) limitiert.

2.4 Probleme der Heteroepitaxie

Die Heteroepitaxie ist momentan die gängigste Methode zur Herstellung von GaN, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Unter Epitaxie versteht man dabei das gesetzmäßige Aufwachsen eines Kristalls auf einem Substrat. Da die Abscheidung auf einem Fremdsubstrat, also auf einer anderen Kristallspezies als die eigentliche Epitaxieschicht stattfindet spricht man von Heteroepitaxie. Für die dünne auf dem Fremdsubstrat aufgewachsene Schicht bedeutet dies, daß ihre Orientierung durch den darunterliegenden Kristall bestimmt wird. Die hexagonale Modifikation der Nitride wird am häufigsten auf c-plane Saphir oder 6H-SiC abgeschieden.

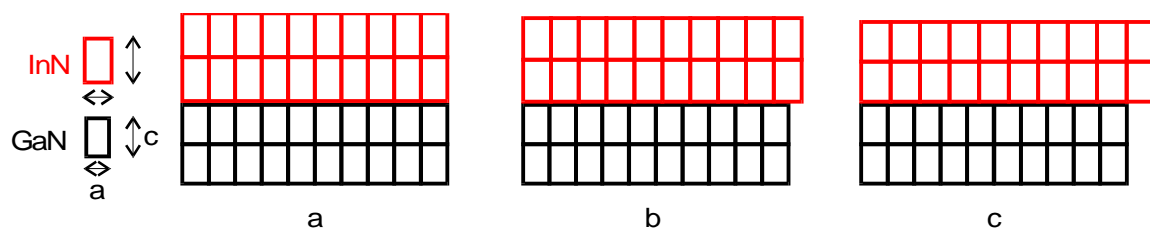


Abbildung 2.4: Schema einer pseudomorphen (a), teilrelaxierten (b) und voll relaxierten (c) heteroepitaktischen Schicht. Links sind die Einheitszellen im relaxierten Zustand abgebildet.

Da Schicht und Substrat nicht die gleichen Gitterkonstanten haben kommt es zu einer Gitterfehlانpassung. Der Unterschied zwischen den beiden Gitterkonstanten parallel zum

Substrat definiert dabei die relaxierte Gitterfehlانpassung $f_{relax} = \frac{a_{Schicht}^{relax} - a_{Substrat}}{a_{Substrat}}$. Für 6H-

SiC Substrate ergibt sich $f_{relax} = 0,035$, während die Verwendung von c-plane Saphir Substraten zu $f_{relax} = -0,329$ führt. Die aufwachsende Schicht versucht zunächst die Gitterkonstante des Substrates beizubehalten. In Realität kann dies aber, in Abhängigkeit von

Schichtdicke und relaxierter Gitterfehlpassung f_{relax} , nur bedingt erfüllt werden wie Abbildung 2.4 zeigt.

Beim pseudomorphen Wachstum (a) nimmt die aufgewachsene Schicht die Gitterkonstante $a_{Substrat}$ des Substrates an und wird dadurch parallel zum Substrat elastisch verspannt. Abhängig davon, ob die Gitterkonstante des Substrates größer oder kleiner als die Gitterkonstante der Schicht ist, spricht man von kompressiver oder tensiler Verspannung der Schicht. Bei kleinen Gitterfehlpassungen oder geringen Schichtdicken ist dies möglich. Wenn die Schicht die Spannung nicht mehr durch elastische Deformation auffangen kann, relaxiert sie teilweise (b) oder sogar vollständig (c). Es kommt zur plastischen Verformung, die sich in Form von Versetzungen zeigt. Das pseudomorphe Wachstum wird also durch die elastischen Eigenschaften des Materials und die Bildungsenergie der Versetzungen beschränkt. Als Faustregel gilt, daß ab einer relaxierten Gitterfehlpassung von etwa 15% kein epitaktisches Wachstum mehr möglich ist, da die Schicht dann beliebig orientiert aufwächst. Über die tatsächlich gemessene Gitterkonstante $a_{Schicht}$ und die relaxierte Gitterkonstante $a_{Schicht}^{relax}$ wird der Relaxationsgrad r definiert [Hal89]:

$$r = \frac{a_{Schicht} - a_{Substrat}}{a_{Schicht}^{relax} - a_{Substrat}}$$

Neben der Gitterfehlpassung gibt es einen weiteren Mechanismus der zur Verspannungen führt. Schicht und Substrat haben im allgemeinen nicht den selben Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{Schicht}$, bzw. $\alpha_{Substrat}$. Dieser Unterschied führt beim Abkühlen von Wachstums- auf Raumtemperatur zur thermischen Verspannung, die sich durch makroskopische Verkrümmung der Probe oder sogar durch Reißbildung äußern kann [Han97], [Hir93]. Die thermische Verspannung bei Abkühlung führt zu einer Verzerrung $\varepsilon_{thermisch} = (\alpha_{Schicht} - \alpha_{Substrat})\Delta T$, die bei den Nitriden die Gitterfehlpassung aufhebt und umkehrt. Volm *et al.* [Vol96] und Rieger *et al.* [Rie96] konnten dies an den optischen Eigenschaften unterschiedlich verspannter GaN Proben auf c-plane Saphir- und 6H-SiC-Substraten zeigen. Um die Verspannung der abgeschiedenen Schichten komplett zu verstehen müssen also beide Mechanismen und die elastischen Eigenschaften berücksichtigt werden.

Betrachtet man das Wachstum von Heterostrukturen aus verschiedenen Gruppe-III-Nitriden so treten die Probleme der Gitterfehlpassung auch auf. Zwischen GaN und InN existiert eine relaxierte Gitterfehlpassung $f_{relax} \cong 0,11$. Diese führt zu einer kompressiven

Verspannung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Schichten. Interessant hierbei ist die kritische Schichtdicke der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht auf GaN, die die maximale Schichtdicke für pseudomorphes Wachstum als Funktion des In-Gehaltes beschreibt [Mat74]. Aus der Elastizitätstheorie dünner Filme kann unter der Annahme, daß nur die epitaktische Schicht relaxiert und das Substrat starr bleibt die kritische Schichtdicke für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ auf GaN berechnet werden [Tan96]. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Abhängig von den verwendeten elastischen Konstanten und dem Poissonverhältnis der unterschiedlichen zitierten Arbeiten ändern sich die berechneten Kurven. Wie aus Abbildung 2.5 ersichtlich ist gilt jedoch immer, daß unabhängig vom In Gehalt x_{In} ab einer Schichtdicke $>100\text{nm}$ die Schichten relaxiert sind. Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Heterostrukturen erfüllen diese Bedingung, mit Ausnahme der LED Strukturen. Dies hat den Vorteil, daß bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften bzw. bei der Bestimmung des In Gehaltes x_{In} aus den $\Theta-2\Theta$ Messungen immer von relaxierten Schichten ausgegangen werden kann.

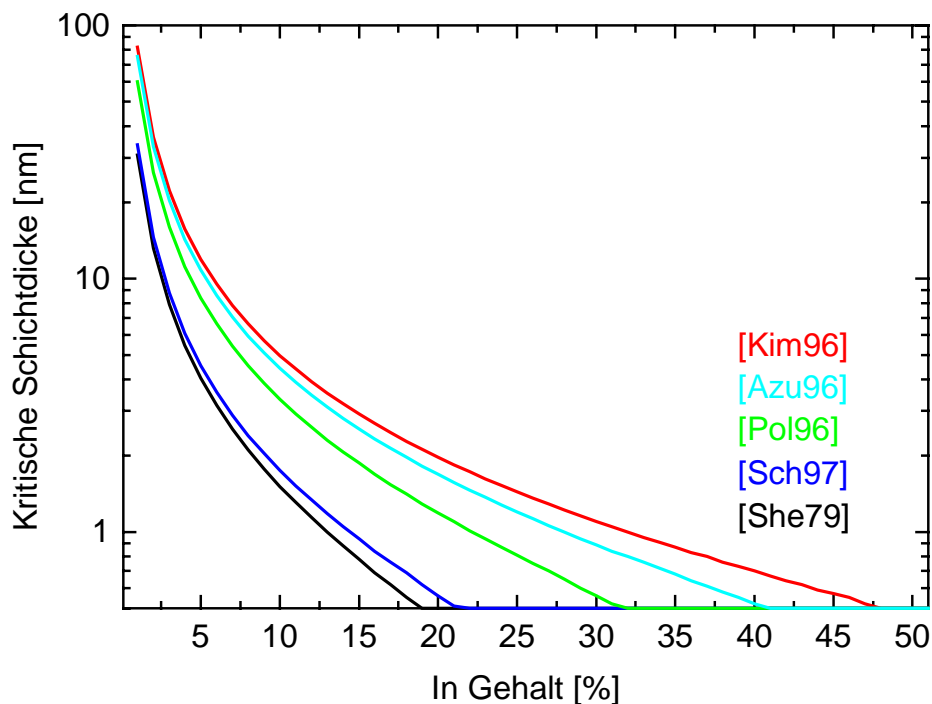


Abbildung 2.5: Kritische Schichtdicke für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten auf GaN, abhängig vom In Gehalt x_{In} . Die einzelnen berechneten Kurven unterscheiden sich in den verwendeten elastischen Konstanten C_{13} , C_{33} und dem Poissonverhältnis.

3 GaN Molekularstrahlepitaxie

Im folgenden werden die grundlegenden Eigenschaften MBE gewachsener GaN Proben und des MBE GaN Epitaxieprozesses gezeigt. Die Wachstumsbedingungen wurden über die Substrattemperatur T_{Substrat} und die angebotenen Atomflüsse der Gruppe III- und Gruppe V-Elemente eingestellt. Die Gruppe III-Flüsse können direkt über eine Ionisationsröhre gemessen werden. Im N-stabilisiertem Modus erhält man aus der Schichtdicke die maximal mögliche Wachstumsrate der Gruppe III Elemente bei einem bestimmten Ionisationsstrom, bzw. einer bestimmten Zelltemperatur. Der effektive Stickstofffluß, der die Wachstumsrate im Ga-stabilisiertem Modus bestimmt, wird über den Zusammenhang zwischen Stickstoffdruck der Plasmaquelle und der abgeschiedenen Schichtdicke bestimmt. Dieser Zusammenhang läßt sich bei allen Wachstumstemperaturen ableiten. Damit sind die Atomflüsse mit den Wachstumsraten [nm/min] verknüpft. Die kontrollierte Einstellung der Zelltemperatur und des Stickstoffeingangsdrucks erlaubt dann die Unterscheidung von Gruppe III-, oder Gruppe V-reichem Wachstum.

3.1 GaN Pufferschicht

Von besonderer Bedeutung ist die Abscheidung einer ausreichend guten Pufferschicht zu Beginn des Wachstums. Diese Startschicht an der GaN/Saphirgrenzfläche beeinflusst die Eigenschaften der weiter aufwachsenden GaN Schicht, wie zum Beispiel deren Morphologie oder elektrische Hintergrunddotierung. Zu Beginn der Epitaxie wird eine etwa 15nm dicke Nukleationsschicht bei 750-800°C, mit einer Wachstumsrate von 0,2µm/h abgeschieden [Rie97]. Diese Schicht baut die vorhandenen Fehlanpassungen zwischen Substrat und GaN Schicht zum größten Teil ab. Eine ausreichende Nitridierung des Saphirsubstrates vor der Schichtabscheidung, mit dem Ziel eine intrinsische AlN Pufferschicht zu erzeugen konnte nicht erreicht werden [Hei97]. Diese GaN Tieftemperaturpufferschicht unterscheidet sich wesentlich von den bei den MOCVD Prozessen gebräuchlichen AlN Pufferschichten, die bei sehr hohen Temperaturen abgeschieden werden.

Die Wachstumsbedingungen für die GaN Tieftemperatur Startschicht wurden aus dem Vergleich identisch gewachsener 400nm dicker GaN-Schichten auf unterschiedlichen Pufferschichten abgeleitet. Als Qualitätsmerkmal wurde die Elektronenbeweglichkeit bei

Raumtemperatur verwendet, da diese nicht nur von der Qualität einzelner Kristallite abhängt sondern auch von deren Größe und den Grenzflächen. Photolumineszenz- und Röntgenmessungen alleine sind nicht aussagekräftig, da schlechte nicht koherente Schichten zwar gute Lumineszenz und Röntgensignale liefern können, für Bauelemente aber nur bedingt geeignet sind. Es zeigte sich, daß für das Wachstum der Pufferschichten ein leichter Überschuß im Ga-Angebot sehr wichtig ist. Dieses überschüssige Ga desorbiert bei genügend hohen Substrattemperaturen (680-730°C) von der Oberfläche. Reflective High Energy Electron Diffraction (RHEED) Messungen während des Wachstums zeigten, daß die Schichten von Beginn an geordnet wachsen, mit großen zusammenhängenden Gebieten.

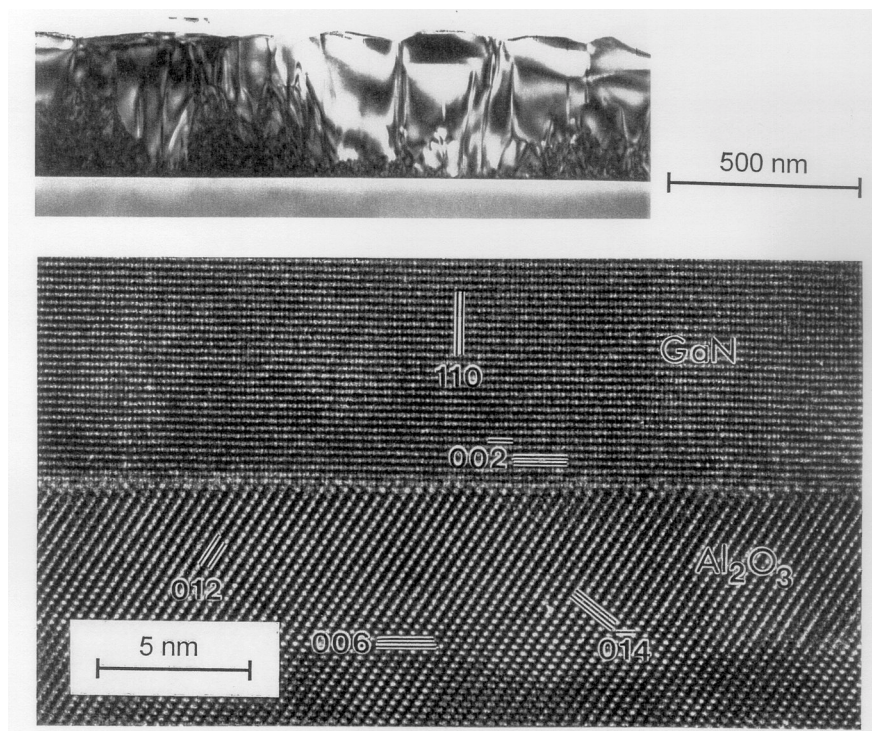


Abbildung 3.1: Hochauflösende TEM Aufnahme der GaN $\left[1\bar{1}00\right]$ Saphir $\left[2\bar{1}\bar{1}0\right]$ Grenzfläche einer typischen GaN MBE Probe (aus [Rie97]).

Die hochauflösende TEM Aufnahme der GaN-Saphir Grenzfläche in Abbildung 3.1 bestätigt, daß gleich zu Beginn der Epitaxie große nahezu defektfreie Domänen gebildet werden. Im weiteren Verlauf des Wachstums entstehen an den Grenzflächen der Kristallite Defekte, die sich entlang der Wachstumsrichtung ausbreiten und zur üblicherweise beobachteten Domänenstruktur führen. Diese Domänen haben in den MBE Proben typische

Abmessungen von etwa 200-300nm, was sich auch in den Untersuchungen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben widerspiegelt.

3.2 GaN, GaN:Si, GaN:Mg

Die elektrischen Eigenschaften, ebenso wie die Morphologie der abgeschiedenen GaN Schichten hängen sehr stark vom Ga/N Verhältnis während der Epitaxie ab. Abbildung 3.2 zeigt für ein definiertes Ga Angebot die GaN Wachstumsrate als Funktion des Stickstoffangebotes.

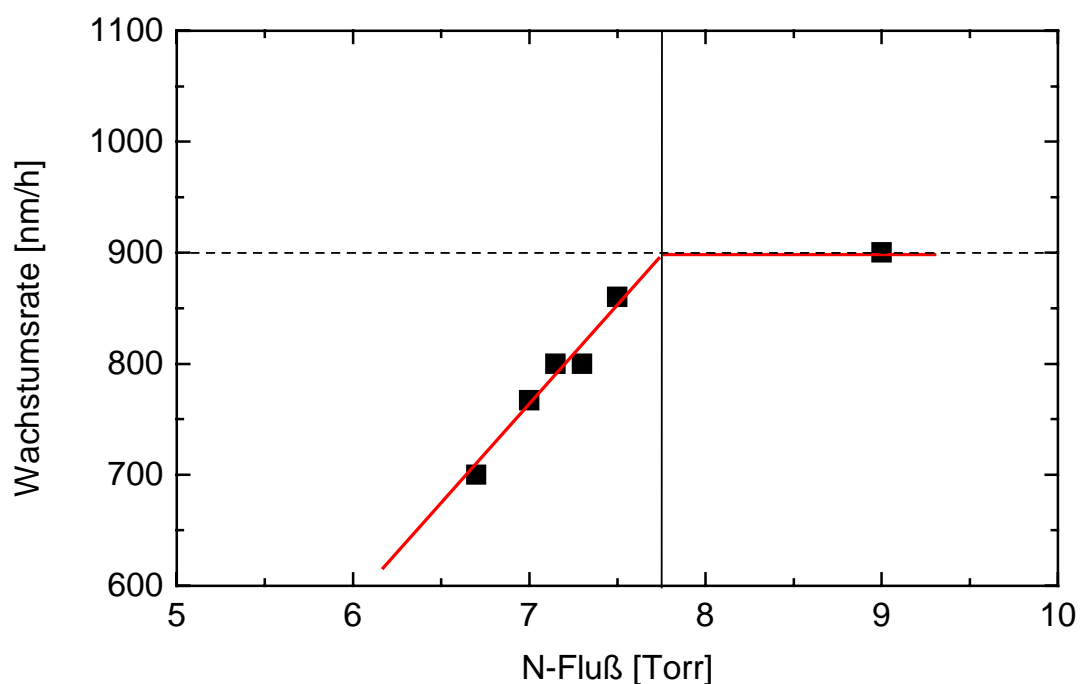


Abbildung 3.2: GaN Wachstumsrate als Funktion des Stickstoffangebotes. Deutlich ist der Bereich des N limitierten Wachstums bis ca. 7,8Torr vom Bereich des Ga limitierten Wachstums zu unterscheiden (aus [Rie97]).

Die vertikale Linie trennt zwei grundlegend unterschiedliche Wachstumsregime. Auf der linken Seite nimmt die Wachstumsrate mit steigendem N-Fluß zu. Das Wachstum ist hier durch das N-Angebot limitiert und Ga ist im Überschuss vorhanden. Dies ist das sogenannte Ga-stabilisierte Wachstum. Bei sehr geringem N-Angebot kann das Ga Überangebot zu groß werden. Dann wird nicht mehr das gesamte überschüssige Ga desorbiert werden und es entstehen Ga Tröpfchen an der Oberfläche. Rechts von der Linie geht die Wachstumsrate in

die Sättigung weil alles verfügbare Ga eingebaut wird. Hier findet das Wachstum unter N-Überschuß statt, also N-stabilisiert, bzw. Ga-limitiert.

Die Untersuchungen der Elektronenhintergrundkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit als Funktion des N-Angebotes sind in Abbildung 3.3 gezeigt. Wie der Vergleich mit Abbildung 3.2 zeigt, liegt das optimale Wachstum im Ga-stabilisiertem Bereich nahe am Übergang bei $\text{III/V} \approx 1$. Es ist offensichtlich vorteilhaft GaN im Ga-stabilisiertem Regime zu wachsen, um eine geringe Hintergrunddotierung und gleichzeitig hohe Elektronenbeweglichkeiten zu erreichen.

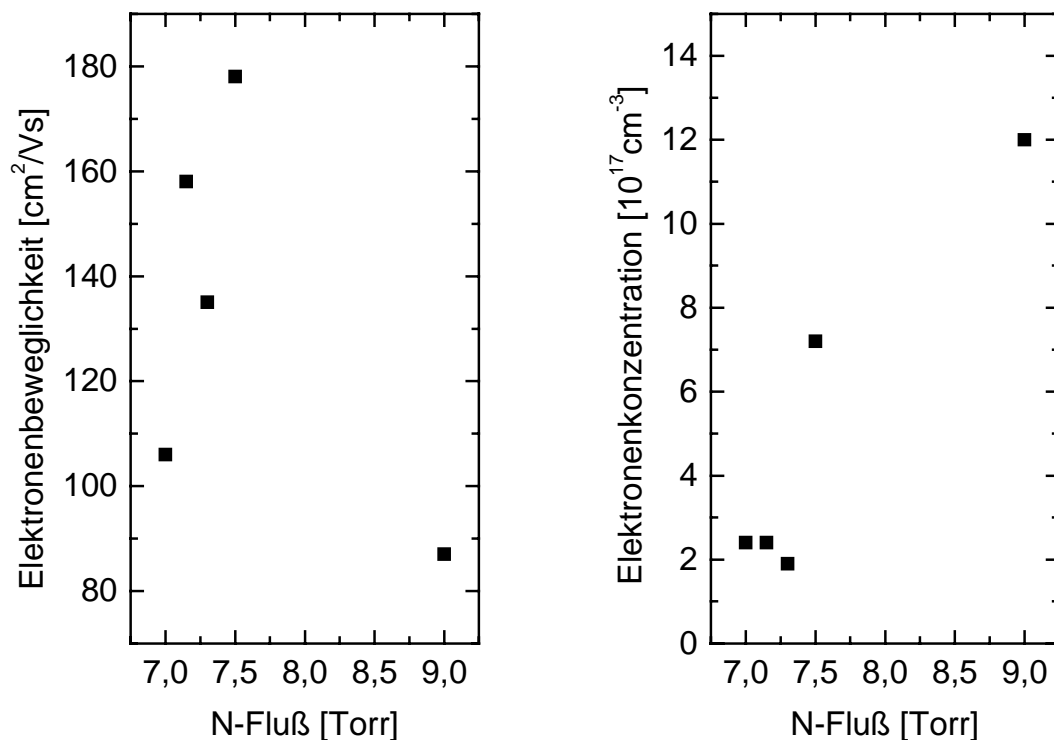


Abbildung 3.3: Ladungsträgerbeweglichkeit und -konzentration undotierter GaN Schichten bei konstantem Ga-Fluß und unterschiedlichen N-Angeboten (aus [Rie97]).

Auch die Schichtmorphologie zeigt eine starke Abhängigkeit von den eingestellten Wachstumsbedingungen. Die Abscheidung unter Ga-Überschuß führt zu glatten Schichtoberflächen mit kleineren Löchern wie Abbildung 3.4 zeigt. Abbildung 3.5 zeigt die Oberfläche einer GaN Schicht, die bei optimalem III/V Verhältnis nahe 1 abgeschieden wurde. Offensichtlich sind die Oberflächen Adatome unter diesen Bedingungen beweglich

genug, um großflächiges zweidimensionales Wachstum zu ermöglichen. Die charakteristischen Abmessungen der Inseln sind vergleichbar mit den versetzungsfreien Domänen, der HRTEM Aufnahme in Abbildung 3.1. Die Schichtmorphologie spiegelt also die Grenzen dieser Domänen wider.

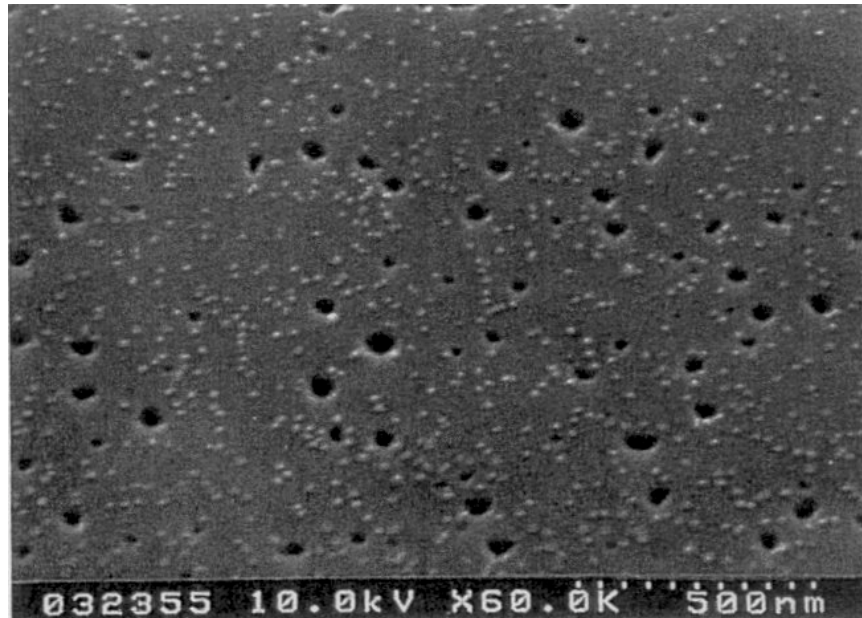


Abbildung 3.4: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer GaN Schicht, die unter Ga reichen Bedingungen abgeschieden wurde (aus [Rie97]).



Abbildung 3.5: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer GaN Schicht, die unter optimalem III/V \approx 1 Verhältnis abgeschieden wurde (aus [Rie97]).

Genauso wie das N-reiche Wachstum ungünstige elektrische Eigenschaften ergibt wird auch die Morphologie der GaN Schichten unter stickstoffreichen Wachstumsbedingungen schlecht. Wie Abbildung 3.6 zeigt sind solche Oberflächen ungeeignet um darauf weitere Schichten abzuscheiden.

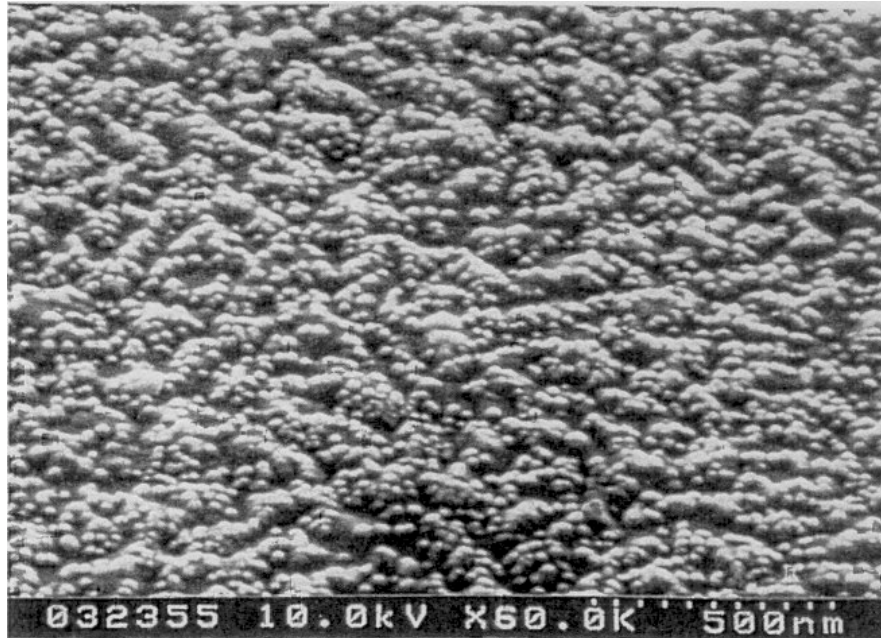


Abbildung 3.6: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer GaN Oberfläche, die unter N-reichen Bedingungen abgeschieden wurde (aus [Rie97]).

Die kristallographische Qualität wurde über Θ - 2Θ Röntgenmessungen bestimmt. Die MBE gewachsenen GaN Proben, mit einer Dicke von ca. $1\mu\text{m}$, haben im symmetrischen (0002) Reflex Halbwertsbreiten von 8-10 Bogenminuten. Im asymmetrischen $(10\bar{1}2)$ Reflex ist die Halbwertsbreite ca. 50-100% größer als bei sehr gutem MOVPE gewachsenem GaN [Hey96]. Dies deutet auf eine Fehlorientierung der Domänen die aus einer Verkipfung gegen die Substratnormale und einer Rotation über dieser Linie besteht. Die Fehlorientierung wird auf eine zu geringe Nitridierung des Substrates vor der Epitaxie zurückgeführt [Hey96].

Die Photolumineszenz undotierter GaN Proben ist durch das donatorgebundene Exziton (D^0X) bei 3,479 eV bestimmt. Der Anteil der niederenergetischen gelben Lumineszenz ist im allgemeinen vernachlässigbar. Selbst bei geringen Anregungsleistungen ist die Intensität der gelben Lumineszenz ca. fünf Größenordnungen geringer als die der D^0X Lumineszenz (siehe Abbildung 3.7 links). Die Halbwertsbreite des donatorgebundenen Exzitons beträgt 8-9 (40) meV bei 4 (300) K. Die Energie der D^0X Rekombination ist etwa 15meV geringer, als bei

MOCVD gewachsenem Material vergleichbarer Dicke [Vol96]. Dies liegt an den tieferen Wachstumstemperaturen des MBE Prozesses, die beim Abkühlen zu geringeren Verspannungen zwischen Schicht und Substrat führen. Die spannungsinduzierte Verschiebung der Lumineszenz zu höheren Energien fällt damit bei den MBE Proben schwächer aus.

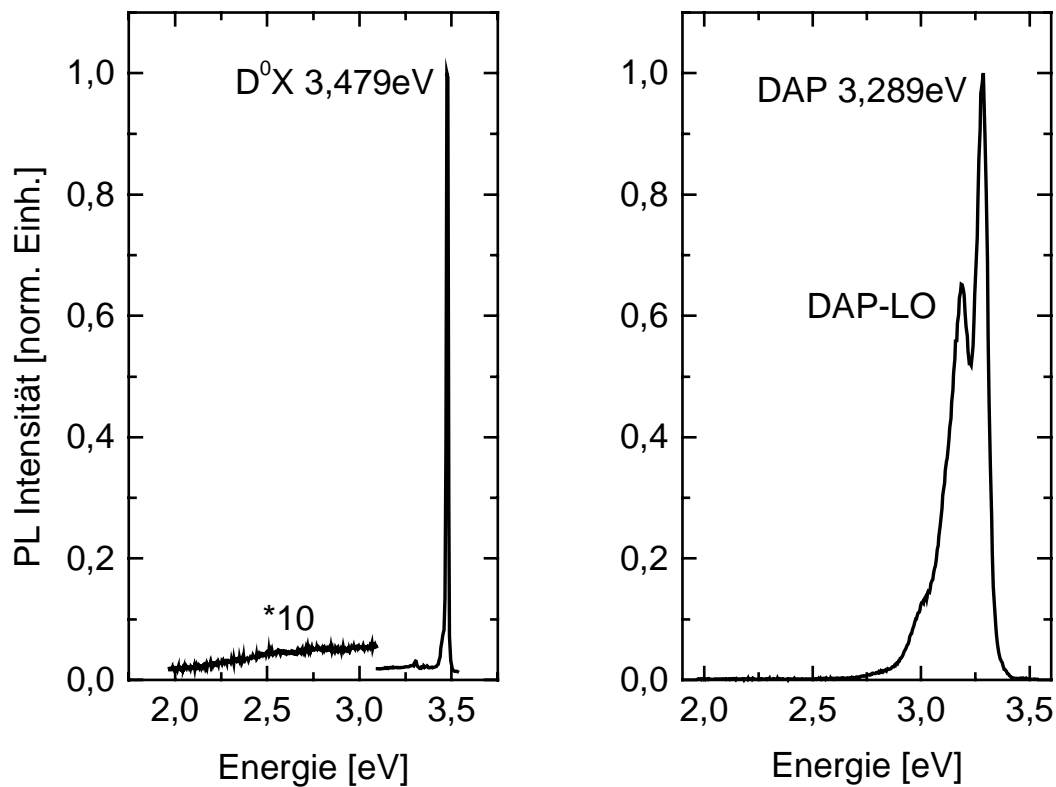


Abbildung 3.7: Lumineszenzspektren einer undotierten GaN Schicht (links) bei 4K und einer dotierten GaN:Mg Schicht (rechts) bei 77K.

Zur n-Dotierung der GaN Schichten wird Si verwendet. Damit werden Elektronenkonzentrationen $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mit Ladungsträgerbeweglichkeiten $\mu_n \approx 220 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht [Rie97]. Als Akzeptor wird Magnesium benutzt. Ohne einen nachträglichen Temperaturschritt zur Aktivierung der Akzeptoren führt dies zu Löcherkonzentrationen von $p \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und Beweglichkeiten von $\mu_p \approx 5\text{--}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [Rie97]. Die Photolumineszenz der p-dotierten GaN:Mg Proben wird durch den Donator-Akzeptor-Paarübergang (DAP) bei 3,289eV (77K) und dessen Phononenrepliken dominiert (siehe Abbildung 3.7 rechts).

4 In_xGa_{1-x}N Molekularstrahlepitaxie

Die In_xGa_{1-x}N Schichten wurden heteroepitaktisch auf nominell undotierte, 0,3μm dicke GaN Schichten ($n=1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) abgeschieden. Die Dicke der In_xGa_{1-x}N Filme wurde über die Wachstumszeit und -rate kontrolliert und variiert zwischen 0,08μm und 0,28μm.

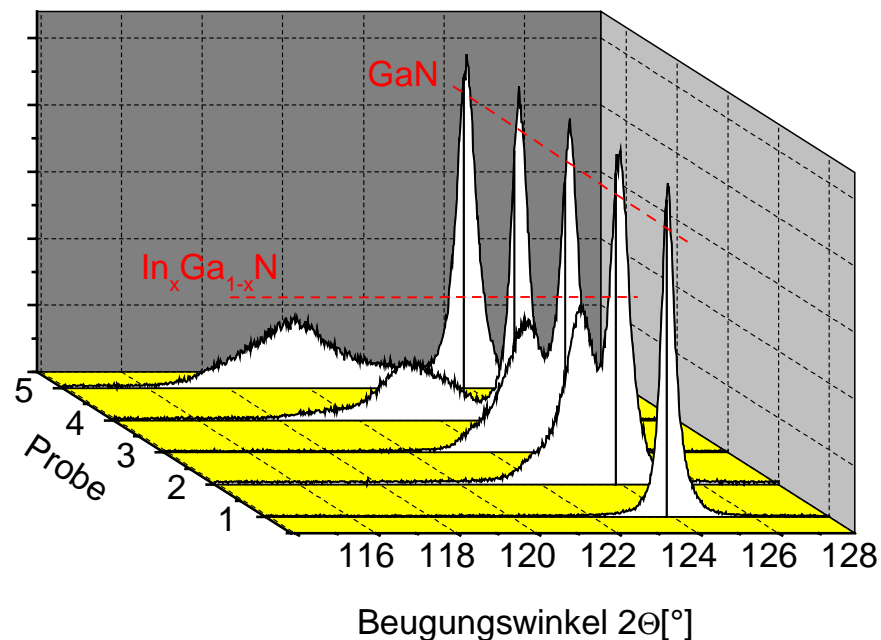


Abbildung 4.1: XRD Messung des [0006] Reflexes einer Serie von In_xGa_{1-x}N Proben. Der In Gehalt x_{In} variiert zwischen 3% (Probe 1) und 28% (Probe 5).

Um die Wachstumsbedingungen, insbesondere das eingestellte III/V Verhältnis besser beschreiben zu können, sind die Atomflüsse aller drei Elemente in die entsprechende Wachstumsrate [nm/min] umgerechnet. Sowohl der Stickstofffluß [sccm] als auch die In-, und Ga-Atomflüsse [Atome/cm²] können dann direkt miteinander verglichen werden (siehe hierzu auch [Ave99]).

Bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Epitaxieversuchen wurden die angebotenen Atomflüsse der Gruppe III Elemente Ga (Φ_{Ga}) und In (Φ_{In}), des Gruppe V Elementes N (Φ_{N}) und die Abscheidetemperatur T_{Substrat} des Saphirsubstrates variiert. Damit ist eine Einstellung des In Gehaltes x_{In} möglich.

Der In Gehalt x_{In} wurde mittels Θ - 2Θ Röntgenmessungen bestimmt. Da die Schichtdicken $\geq 80\text{nm}$ sind, kann die Verspannung der abgeschiedenen Schichten vernachlässigt werden (siehe Kapitel 2.4). Allerdings wird das Ergebnis der Röntgenmessung durch die Homogenität der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Epitaxieschicht beeinflusst, da das Beugungssignal der Röntgenmessung die mit der Häufigkeit gewichtete Verteilung der In Gehalte x_{In} widerspiegelt. Ungünstige Wachstumsbedingungen führen daher zu breiten Röntgensignalen. Abbildung 4.1 zeigt eine Serie von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten, bei denen das In Angebot Φ_{In} , bei sonst konstanten Wachstumsbedingungen, variiert wurde. Neben dem GaN [0006] Reflex ist auch der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [0006] Reflex zu erkennen. Der In Gehalt x_{In} variiert zwischen 3% (Probe 1) und 28% (Probe 5).

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Versuchsreihen gezeigt bei denen die einzelnen Prozeßparameter variiert wurden. Anhand der Ergebnisse dieser Versuche wird dann eine semiempirische Beschreibung des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses abgeleitet. Diese basiert auf der statistischen Auswertung der experimentell gemessenen In Gehalte x_{In} . Mit diesem Modell wird die Bedeutung der einzelnen Prozeßparameter, sowie Wechselwirkungen zwischen den Parametern beschrieben. Um die Aussagefähigkeit zu untermauern sind die Ergebnisse realer Epitaxieversuche in die gerechneten Prozeßfenster eingetragen. Am Ende des Kapitels werden die Kennzeichen des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses nochmals zusammengefaßt.

4.1 Variation der Abscheidetemperatur T_{Substrat}

Die Abscheidetemperatur T_{Substrat} ist ein zentraler Parameter der Epitaxie. Wie Ambacher et al [Amb96] gezeigt haben ist die Aktivierungsenergie für die Dekomposition von InN mit 336kJ/mol deutlich geringer als die GaN Dekompositionsenergie von 379kJ/mol . Dies führt zu der beobachteten starken Abhängigkeit des In Gehalts x_{In} von der Abscheidetemperatur (siehe Abbildung 4.2). Das gilt sowohl für Gruppe III-reiches Wachstum (Prozeß 1, 2) als auch für Gruppe V-reiches Wachstum (Prozeß 3). Der Prozeß 1 in Abbildung 4.2 zeigt den kompletten möglichen Temperaturbereich und eine Variation des In Gehaltes zwischen 0%

und 52%. Für Substrattemperaturen T_{Substrat} unterhalb 520°C kommt es bei Prozeß 1 zu einer Sättigung des In-Gehaltes bei ca. 52%. Im Bereich zwischen 520° und 630°Celsius nimmt x_{In} ab. Ab etwa 630° Celsius schließlich kann kein Indium mehr nachgewiesen werden. Dieses temperaturabhängige Verhalten gilt für alle gezeigten Prozesse 1,2,3. Allerdings sind bei den Prozessen 2 und 3 die Grenzfälle nicht enthalten.

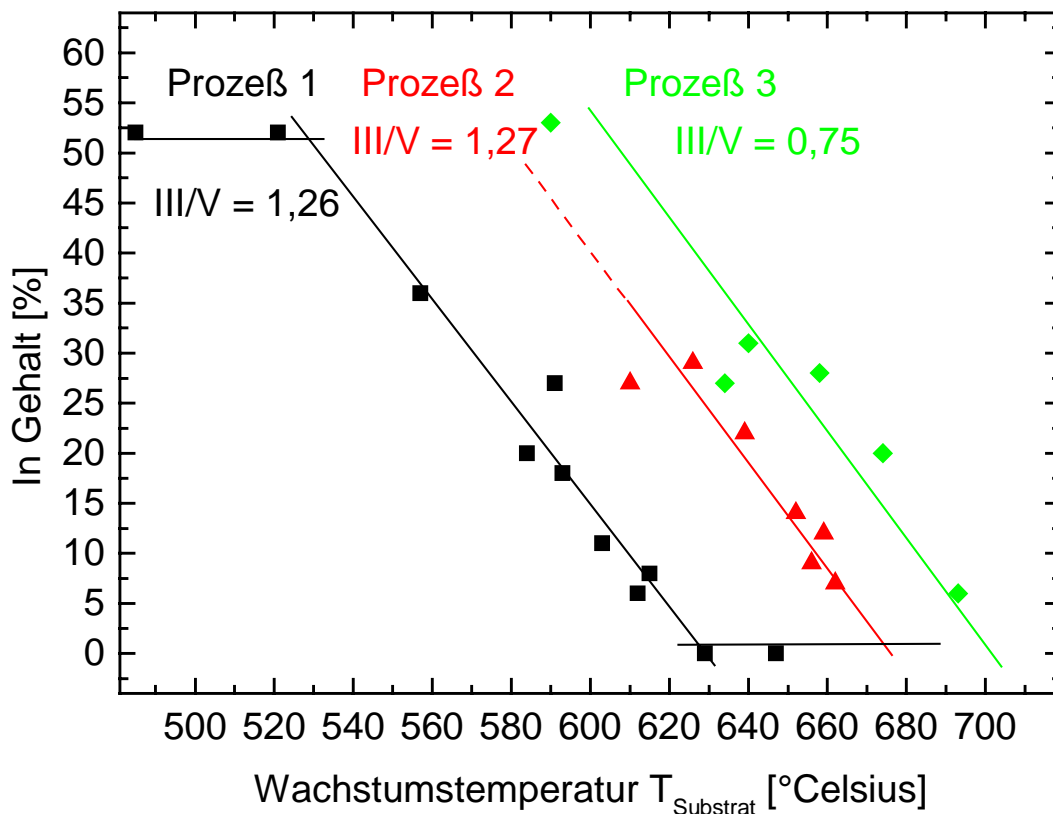


Abbildung 4.2: Abhängigkeit des In Gehaltes x_{In} von der Substrattemperatur T_{Substrat} und dem III/V Verhältnis.

4.2 Variation des Indiumangebotes Φ_{In}

Wie bereits Abbildung 4.1 zeigt kann durch das In Angebot Φ_{In} der In Gehalt x_{In} der abgeschiedenen Filme beeinflusst werden. Eine Erhöhung bei sonst konstant gehaltenen Prozeßeinstellungen führt zu einem höheren In Gehalt x_{In} wie in Abbildung 4.3 gezeigt. Dies gilt aber nur im Gruppe V-reichen Wachstum unter Stickstoffüberschuß und geringem Ga Angebot. Im Gruppe III reichem Wachstum muß parallel zur Erhöhung des In Angebotes Φ_{In} das Ga Angebot Φ_{Ga} reduziert werden. Ansonsten kann der In Gehalt x_{In} nicht über das In

Angebot Φ_{In} geregelt werden. Mit steigendem In Angebot Φ_{In} wird das III/V Verhältnis größer.

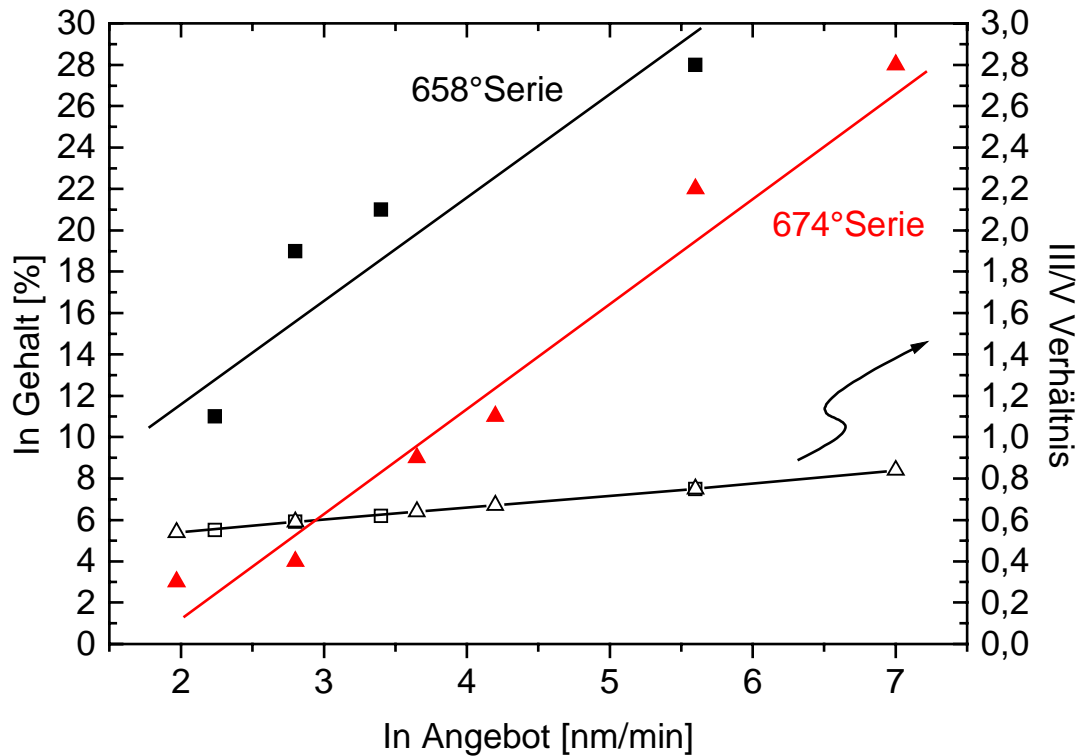


Abbildung 4.3: Variation des In Gehaltes x_{In} zwischen 6% und 28% in Abhängigkeit vom In Angebot Φ_{In} und der Abscheidetemperatur T_{Substrat} .

Außerdem steigt die Wachstumsrate, da für ein III/V Verhältnis <1 die angebotenen Gruppe III Flüsse wachstumsbegrenzend sind. Diesem Effekt ist zusätzlich die bereits beschriebene Temperaturabhängigkeit überlagert, wie der unterschiedliche In-Gehalt x_{In} der 658°-Serie und der 674°-Serie zeigt. Die Tatsache, daß beide Temperaturkurven parallel zueinander verlaufen zeigt, daß die Wechselwirkung zwischen dem In Angebot Φ_{In} und der Abscheidetemperatur T_{Substrat} gering ist.

4.3 Variation des Galliumangebotes Φ_{Ga}

Abbildung 4.4 zeigt den Zusammenhang zwischen dem In Gehalt x_{In} und dem Ga Angebot Φ_{Ga} . Unabhängig vom eingestellten III/V Verhältnis nimmt der In Gehalt x_{In} der gezeigten Versuchsreihen mit steigendem Ga Angebot von ca. 16% bis 3% ab. Das III/V Verhältnis steigt mit dem Ga Angebot Φ_{Ga} von 0.96 bis 1.8. Dies gilt für beide Probenreihen, die bei

unterschiedlichen Substrattemperaturen T_{Substrat} abgeschieden wurden. Da die beiden Temperaturserien nicht parallel zueinander verlaufen zeigt dies einen wechselseitigen Einfluß von Abscheidetemperatur T_{Substrat} und Gallium Angebot Φ_{Ga} auf den In Gehalt x_{In} . Für unterschiedliche Substrattemperaturen T_{Substrat} ändert sich der In Gehalt x_{In} als Funktion des Ga Angebotes unterschiedlich stark. Unabhängig von der Substrattemperatur T_{Substrat} geht der In Gehalt x_{In} beider Serien bei einem Ga Angebot $\Phi_{\text{Ga}} \approx 10 \text{ nm/min}$ gegen null, da das N Angebot auf $\Phi_{\text{N}} = 11 \text{ nm/min}$ begrenzt war.

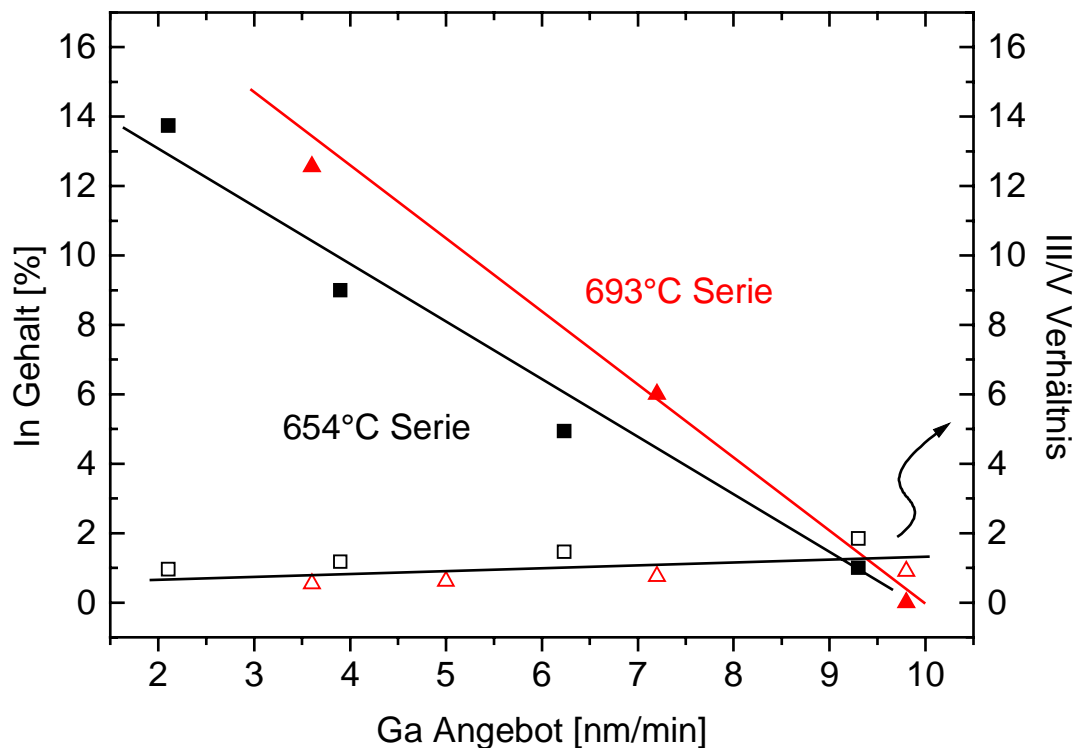


Abbildung 4.4: Abhängigkeit des In Gehaltes x_{In} vom Ga Angebot Φ_{Ga} bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_{Substrat} .

4.4 Variation des Stickstoffangebotes Φ_{In}

Neben den Gruppe III Elementen wurde auch das Stickstoffangebot Φ_{N} variiert um den In Gehalt x_{In} einzustellen. Damit läßt sich das III/V Verhältnis in einem großen Bereich beeinflussen. Durch die Verwendung einer RF-Plasmaquelle ist der Stickstofffluß unabhängig von der Substrattemperatur. Die Regelung erfolgt über den N_2 Eingangsdruck der Quelle.

Abbildung 4.5 zeigt, daß mit zunehmendem N-Angebot Φ_N der In-Gehalt x_{In} der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Filme über einen weiten Bereich (5%-40%) beeinflusst werden kann. Dies gilt im Gruppe III-reichem Wachstumsregime wenn Φ_N wachstumsbegrenzend ist und im Gruppe V reichem Wachstum. Solange das Wachstum durch das N-Angebot limitiert ist steigt mit dem zugeführtem N auch die Wachstumsrate an. Sobald das N-Angebot die Gruppe III Materialflüsse übersteigt wird die Wachstumsrate durch die Summe der Gruppe III Atomflüsse, sowie deren Desorption bestimmt.

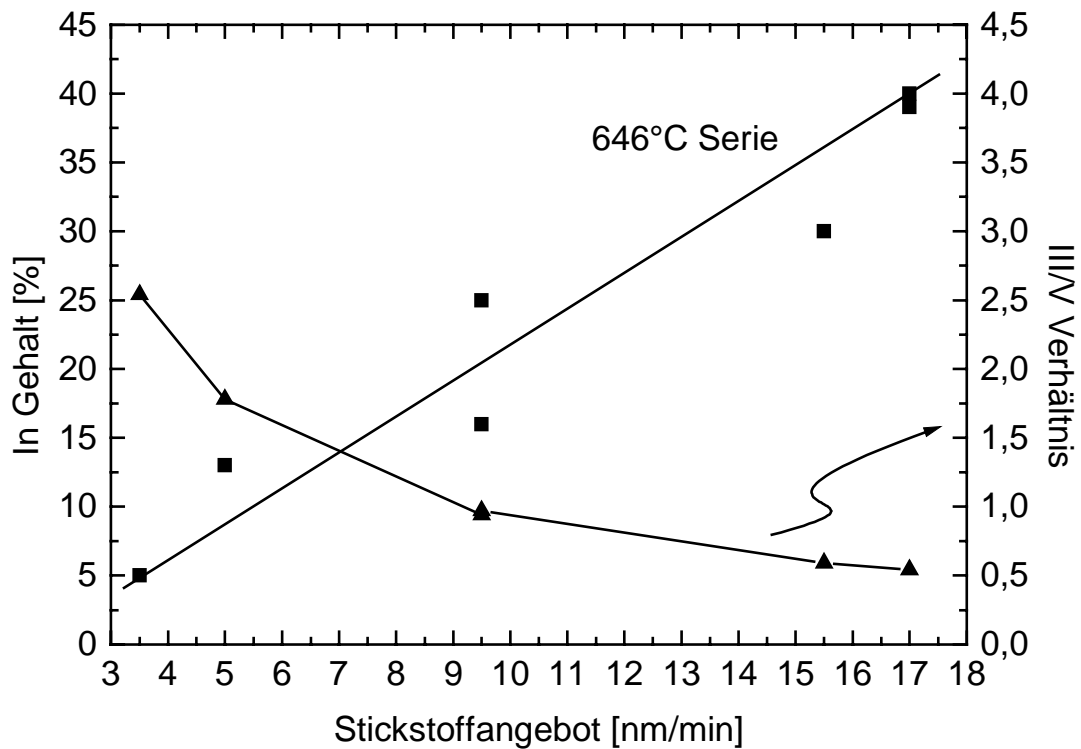


Abbildung 4.5: Abhängigkeit des In Gehaltes x_{In} vom Stickstoffangebot Φ_N .

4.5 Wachstumsmodell

Zur Beschreibung des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses wurde aus den durchgeführten Epitaxieversuchen ein semiempirisches Modell abgeleitet. Dieses basiert auf der statistischen Auswertung der durchgeführten Experimente und beschreibt sowohl den Prozeß bei Gruppe-V- (N), als auch bei Gruppe-III-Überschuß (In+Ga). Mit dem Modell wird bestimmt wie stark die Prozeßparameter Φ_N , Φ_{Ga} , Φ_{In} und T_{Substrat} den In Gehalt x_{In} beeinflussen. Ebenso wird

gezeigt welche Wechselwirkungen zwischen einzelnen Prozeßparametern bestehen. Um die Aussagekraft des Modells zu zeigen sind in die gerechneten Prozeßfenster die Ergebnisse realer Epitaxieversuche eingetragen. Die Auswertung basiert auf folgendem Ansatz [Sch98]:

$$\begin{aligned}
 x_{In} = & C_1 + \\
 & + C_2 * T_{Substrat} + C_3 * \Phi_N + C_4 * \Phi_{Ga} + C_5 * \Phi_{In} + \\
 & + C_6 * T_{Substrat} * \Phi_N + C_7 * T_{Substrat} * \Phi_{Ga} + C_8 * T_{Substrat} * \Phi_{In} + \\
 & + C_9 * \Phi_N * \Phi_{Ga} + C_{10} * \Phi_N * \Phi_{In} + C_{11} * \Phi_{Ga} * \Phi_{In} + \\
 & + C_{12} * T_{Substrat} * \Phi_N * \Phi_{Ga} + C_{13} * T_{Substrat} * \Phi_N * \Phi_{In} + C_{14} * T_{Substrat} * \Phi_{Ga} * \Phi_{In} + \\
 & + C_{15} * D * \Phi_N * \Phi_{Ga} * \Phi_{In} + \\
 & + C_{16} * T_{Substrat} * \Phi_N * \Phi_{Ga} * \Phi_{In}
 \end{aligned}$$

Gleichung 4.1

Dieses Gleichungssystem zur Beschreibung des MBE In_xGa_{1-x}N Prozesses berücksichtigt neben den eigentlichen Prozeßvariablen $T_{Substrat}$, Φ_{In} , Φ_{Ga} und Φ_N auch Wechselwirkungen bis zur vierten Ordnung zwischen den Prozeßparametern.

Für jeden experimentell bestimmten In-Gehalt x_{In} aus den durchgeführten Versuchsreihen wurde Gleichung 4.1 mit den benutzten Prozeßparametern aufgestellt. Das so entstandene Gleichungssystem wurde numerisch gelöst. Damit erhält man die in Gleichung 4.1 benutzten Koeffizienten C_1 - C_{16} zur Beschreibung des In Gehaltes x_{In} als Funktion der einzelnen Prozeßvariablen. Mittels des Fisher Tests wurde eine Aussage über die statistische Signifikanz dieser Beschreibung getroffen. Der Fisher Test basiert auf der Auswertung der Varianz der experimentellen Meßwerte. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode sowie der zugrunde liegenden mathematischen Zusammenhänge findet sich z.B. in [Sch98]. Die Auswertung ist auf experimentelle Bedingungen beschränkt, bei denen eine lineare Wechselwirkung zwischen dem In Gehalt x_{In} und den untersuchten Prozeßvariablen Φ_N , Φ_{Ga} , Φ_{In} und $T_{Substrat}$ besteht. Dies ist für alle untersuchten Prozeßbedingungen erfüllt, wie aus Abbildung 4.2 bis Abbildung 4.5 zu erkennen ist. Nur im Bereich sehr hoher bzw. sehr tiefer Abscheidetemperaturen $T_{Substrat}$ kommt es zu einer Abweichung vom linearen Verhalten. Diese Versuche sind in der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Lösung des linearen Gleichungssystems und der Fisher Test wurden mit einem kommerziell erhältlichem Statistikprogramm (DOE-PRO) durchgeführt. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Diese zeigt im oberen Teil die einzelnen Prozeßvariablen, deren zugehörige Koeffizienten sowie die statistische Signifikanz des beschriebenen Effektes. Das Vorzeichen

der einzelnen Koeffizienten beschreibt wie sich der resultierende In Gehalt x_{In} bei Erhöhung der zugehörigen Prozeßgröße ändert. So bedeutet z.B. der negative Koeffizient der Substrattemperatur daß bei einer Erhöhung der Abscheidetemperatur T_{Substrat} der In Gehalt x_{In} der Schichten geringer wird. Der Wert in der Spalte Signifikanz gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß der beschriebene Effekt echt ist und nicht auf dem Rauschen der Meßergebnisse beruht.

Tabelle 4.1 zeigt nur mehr neun der ursprünglich 16 Koeffizienten des Modellansatzes. Die statistische Signifikanz der fehlenden sieben Koeffizienten ist unter 50%. Da dies bedeutet, daß die zugeordneten Effekte mit gleicher Wahrscheinlichkeit zufällig oder echt sein können wurden sie nicht berücksichtigt. Es handelt es sich dabei um sämtliche Wechselwirkungen zwischen drei bzw. vier Prozeßvariablen und um einige Wechselwirkungen zweiter Ordnung. Als Folge der Reduzierung des linearen Ansatzes auf nur mehr neun Variablen bei gleicher Versuchsanzahl steigt die Genauigkeit der restlichen Koeffizienten.

Prozeßvariable		Koeffizient	Signifikanz
Konstante	C_1	36,210	1,000
T_{Substrat}	C_2	-23,566	0,998
Φ_{N}	C_3	18,885	0,997
Φ_{Ga}	C_4	-21,533	0,996
Φ_{In}	C_5	-1,842	0,500
Temp.-Stickst.	C_6	-12,317	0,962
Temp.-Gallium	C_7	17,049	0,938
Stickst.-Indium	C_{10}	-12,071	0,797
Gallium-Indium	C_{11}	15,597	0,987
		quad. Summe	
	Modell	5468,2	87%
	Fehler	800,0	13%
	Fehler _{Rauschen}	232,5	4%
	Fehler _{Modell}	567,5	9%
	Experiment	6268,2	100%

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Lösung des linearen Gleichungssystems.

Wie gut das lineare Modell nach Gleichung 4.1 den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ MBE Prozeß tatsächlich beschreibt läßt sich im unteren Teil der Tabelle aus dem Vergleich von Experiment, Modell und den Fehlern ablesen. Besonders aussagekräftig ist die prozentuale Beschreibung. Von den 100% experimenteller Meßwerte die in der Auswertung berücksichtigt wurden kann das zugrunde gelegte lineare Modell 87% erklären. Die restlichen 13% nicht erklärbarer

Meßwerte werden dem gesamten Fehler zugeschrieben. Von diesem insgesamt geringen Fehler werden ca. $\frac{3}{4}$ dem linearen Modell zugeordnet ($\text{Fehler}_{\text{Modell}}$). Der Rest ($\text{Fehler}_{\text{Rauschen}}$) ist durch „Rauschen“ also Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des In Gehalt x_{In} gegeben.

Abbildung 4.6 zeigt die in Tabelle 4.1 beschriebenen Prozeßparameter der absoluten Größe nach geordnet. Diese Parethoanalyse gibt einen schnellen Überblick welche Parameter die Kenngrößen des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses innerhalb der gewählten Parametergrenzen sind.

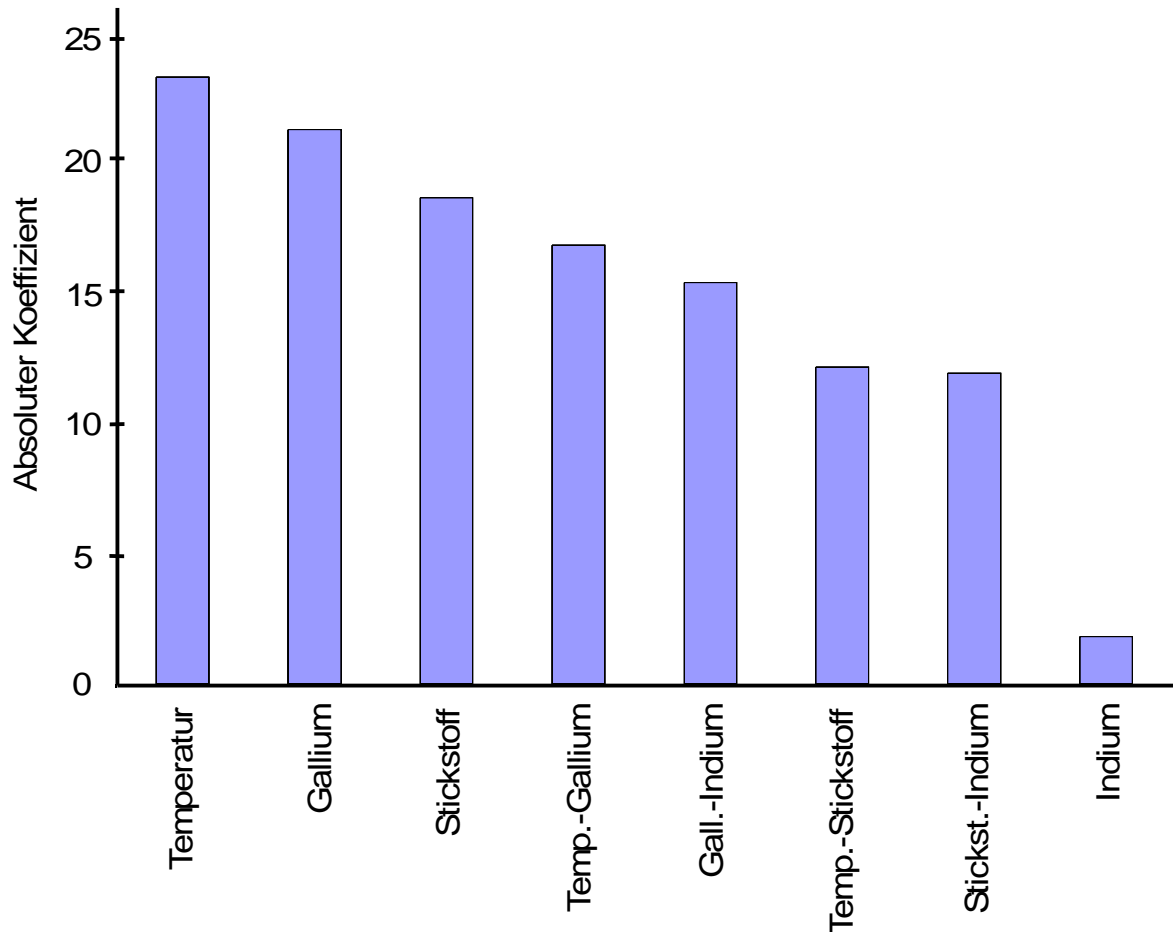


Abbildung 4.6: Parethoanalyse der Prozeßvariablen und der wichtigsten Wechselwirkungen.

Wie schon aus den Versuchsreihen ersichtlich ist hat die Substrattemperatur T_{Substrat} den stärksten Einfluß, gefolgt vom Ga Angebot Φ_{Ga} und dem Stickstoffangebot Φ_{N} . Dann folgen bereits die sogenannten Wechselwirkungen zweiter Ordnung. Je nach der Art der Wechselwirkung können sich beide Prozeßparameter im Einfluß auf x_{In} verstärken oder aber auch abschwächen. Die Bedeutung dieser Wechselwirkungen ist, daß zum Beispiel die temperaturabhängige Variation des In Gehaltes x_{In} vom Ga Angebot Φ_{Ga} abhängt (Wechselwirkung $T_{\text{Substrat}}-\Phi_{\text{Ga}}$). Genauso wird der In Gehalt durch die Wechselwirkung

zwischen $\Phi_{\text{Ga}}-\Phi_{\text{In}}$, $T_{\text{Substrat}}-\Phi_{\text{N}}$ und $\Phi_{\text{N}}-\Phi_{\text{In}}$ beeinflusst. Erst dann folgt das In Angebot Φ_{In} als prozeßbestimmende Größe. Dieser geringe Einfluß ist dadurch erklärbar, daß nur im Gruppe V reichem Wachstumsregime bei genügend tiefen Substrattemperaturen der In Gehalt x_{In} auch tatsächlich durch das In Angebot Φ_{In} beeinflusst werden kann. Die anderen Prozeßparameter dagegen haben im gesamten untersuchten Prozeßbereich Einfluß auf den In Gehalt x_{In} .

Die Lösung des linearen Gleichungssystems gibt eine semiempirische Beschreibung des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses die auf realen Versuchsergebnissen beruht. Abhängig von den Einstellungen der Prozeßparameter T_{Substrat} , Φ_{N} , Φ_{Ga} , und Φ_{In} kann eine Vorhersage über den In-Gehalt x_{In} getroffen werden. Prinzipiell lassen sich auch Aussagen für Bereiche des Prozesses treffen, die außerhalb der in der Auswertung benutzten experimentell überprüften Minimal- und Maximaleinstellungen liegen. Wie aber bereits die Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur (Abbildung 4.2) zeigt kann es zu Abweichungen vom linearen Verhalten kommen. In diesen Bereichen kann die Beschreibung durch das verwendete lineare Modell ungenau werden.

Im folgenden wird der Einfluß der einzelnen Prozeßparameter und deren Wechselwirkungen auf den In Gehalt x_{In} , abgeleitet aus dem Wachstumsmodell, beschrieben.

4.5.1 Substrattemperatur T_{Substrat}

Eine erhöhte Substrattemperatur T_{Substrat} erniedrigt den In Gehalt x_{In} wie aus Abbildung 4.2 und dem negativen Temperaturkoeffizienten der statistischen Auswertung ersichtlich ist. T_{Substrat} hat den stärksten Einfluß auf den resultierenden Indiumgehalt x_{In} (siehe Abbildung 4.6). Dies gilt sowohl im Gruppe III als auch im Gruppe V reichem Wachstum. Die Ursache hierfür ist die Temperaturabhängigkeit der In Desorption und/ oder der InN Dekomposition, die stärker ist als die GaN Dekomposition [Amb96]. Wie Averbek et al [Ave99] gezeigt haben variiert die Aktivierungsenergie E_a der Nitriddekomposition von 3,81eV (GaN) bis 3,48eV (InN). Dies erklärt warum mit steigender Substrattemperatur der In Gehalt x_{In} der abgeschiedenen Schichten immer geringer wird. Da die Aktivierungsenergie E_a quadratisch vom In Gehalt x_{In} abhängt ([Ave99]) ist der Effekt bei Schichten mit höherem In Gehalt x_{In} stärker ausgeprägt. Bereits geringe Schwankungen der Abscheidetemperatur T_{Substrat} können daher zu deutlichen Variationen des In-Gehaltes führen, die sich in den XRD- und PL-Halbwertsbreiten äußern.

4.5.2 Galliumangebot Φ_{Ga}

Einen vergleichbar starken Einfluß hat das Ga Angebot Φ_{Ga} . Eine Erhöhung führt unter allen Wachstumsbedingungen zu einem reduziertem In Einbau wie Abbildung 4.4 und der negative Koeffizient des linearen Gleichungssystems zeigen. Dies liegt an der Gallium-Stickstoffbindung, die energetisch günstiger ist als die Indium-Stickstoffbindung und daher bevorzugt eingegangen wird.

Im Wachstumsbereich mit Gruppe III Überschuß ist der maximal mögliche In Gehalt x_{In} unter Vernachlässigung temperaturabhängiger Dekompositionseffekte durch die Differenz von N- und Ga-Angebot bestimmt. Nur der Anteil des N-Angebotes Φ_N , der nicht zum Aufbau von Ga-N Bindungen benötigt wird kann als Bindungspartner für die In Atome zur Verfügung stehen. Daher gilt:

$$x_{In}^{max} = \frac{\Phi_N - \Phi_{Ga}}{\Phi_N}$$

Gleichung 4.2

Bei einer Variation der Epitaxieparameter muß immer berücksichtigt werden, daß $\Phi_N > \Phi_{Ga}$. Ansonsten ist kein In Einbau möglich. Diesem Effekt ist zusätzlich die bereits erwähnte temperaturabhängige InN Dekomposition überlagert die, außer bei sehr tiefen Abscheidetemperaturen zu einer Reduzierung des In Gehaltes x_{In} führt.

Im Bereich des Gruppe V reichen Wachstums ist der maximale In Gehalt x_{In} durch

$$x_{In}^{max} = \frac{\Phi_{In}}{\Phi_{Inj} + \Phi_{Ga}}$$

Gleichung 4.3

gegeben. Also auch hier bestimmt das Ga Angebot Φ_{Ga} den resultierenden In Gehalt x_{In} , allerdings weniger stark als im Gruppe III dominierten Wachstum. Die Überlegungen zur InN Dekomposition gelten hier genauso.

4.5.3 Stickstoffangebot Φ_N

Die Versuche in Abbildung 4.5 und die Auswertung zeigen, je höher das Stickstoffangebot Φ_N desto höher der In Gehalt x_{In} . Durch die Verwendung der RF Stickstoffquelle wird der Stickstofffluß unabhängig von der Substrattemperatur $T_{Substrat}$ eingestellt. Dies ist wichtig, da der MBE Prozeß auch von der Wechselwirkung zwischen Abscheidetemperatur und Stickstoffangebot abhängt (siehe Abbildung 4.9). Wird der Stickstoff über die thermische Zerlegung von Ammoniak NH_3 bereitgestellt, so kann eine Erhöhung von Φ_N nur durch eine Erhöhung der Abscheidetemperatur $T_{Substrat}$ erreicht werden. Damit steigt auch die InN Dekomposition und der In Gehalt x_{In} wird geringer. Abhängig vom III/V Verhältnis ist der Einfluß des Stickstoffangebotes auf den In Gehalt x_{In} unterschiedlich stark. Im Gruppe III reichem Wachstum führt eine Erhöhung von Φ_N direkt zu einem höheren In Gehalt x_{In} , da mehr Stickstoff für die InN Bindungen zur Verfügung steht. Im Gruppe V reichem Wachstum ist genügend Stickstoff vorhanden um sämtliche ankommenden In Atome zu binden. Eine Erhöhung von Φ_N bewirkt eine Reduzierung der InN Dekomposition. Damit steigt der In Gehalt x_{In} an.

4.5.4 Indiumangebot Φ_{In}

Auffällig ist der geringe Einfluß des In-Angebotes Φ_{In} . Einzig im Gruppe V reichem Wachstum kann der In Gehalt x_{In} über das In Angebot Φ_{In} eingestellt werden. Beim Gruppe III reichem Wachstum muß zusätzlich zum In-Fluß Φ_{In} der Ga-Fluß Φ_{Ga} variiert werden, um eine Erhöhung des abgeschiedenen Indium zu erreichen. Auch die statistische Auswertung zeigt den etwa 12mal schwächeren Einfluß des In Flusses Φ_{In} auf den Prozeß gegenüber der Substrattemperatur. Außerdem ist der Prozeßkoeffizient negativ. Das bedeutet, daß mit zunehmendem Angebot der In Gehalt x_{In} geringer werden kann. Dies ist auf die Bildung von In Tröpfchen an der Oberfläche zurück zu führen [Joh97].

4.5.5 Wechselwirkung zwischen Temperatur $T_{Substrat}$ und Galliumfluß Φ_{Ga}

Abbildung 4.7 zeigt in einer Konturendarstellung den wechselseitigen Einfluß von Substrattemperatur $T_{Substrat}$ und Galliumangebot Φ_{Ga} auf den In Gehalt x_{In} . Das Stickstoffangebot ($\Phi_N=11\text{nm/min}$) und das Indium Angebot ($\Phi_{In}=5,6\text{nm/min}$) sind konstant

und so gewählt, daß das berechnete Prozeßfenster mit durchgeführten Versuchen verglichen werden kann.

Abhängig von der Substrattemperatur T_{Substrat} ist der Einfluß des Ga Angebotes Φ_{Ga} auf den resultierenden In Gehalt x_{In} unterschiedlich. Bei tiefen Temperaturen ist die InN Dekomposition gering. Der Prozeß wird sehr stark durch das Ga Angebot Φ_{Ga} bestimmt. Je mehr Ga angeboten wird desto geringer ist der In Anteil der bei konstantem Stickstofffluß noch eingebaut werden kann. Bei einem Ga Angebot von ca. 1nm/min kann der In Gehalt x_{In} theoretisch bis auf 90% ansteigen, da genügend Stickstoff angeboten wird. Mit steigender Abscheidetemperatur nimmt die InN Dekomposition stärker zu als die GaN Dekomposition. Jetzt wird der Prozeß durch das von der Oberfläche desorbierende In bestimmt. Das Ga Angebot Φ_{Ga} hat einen schwächeren Einfluß auf den In Gehalt x_{In} .

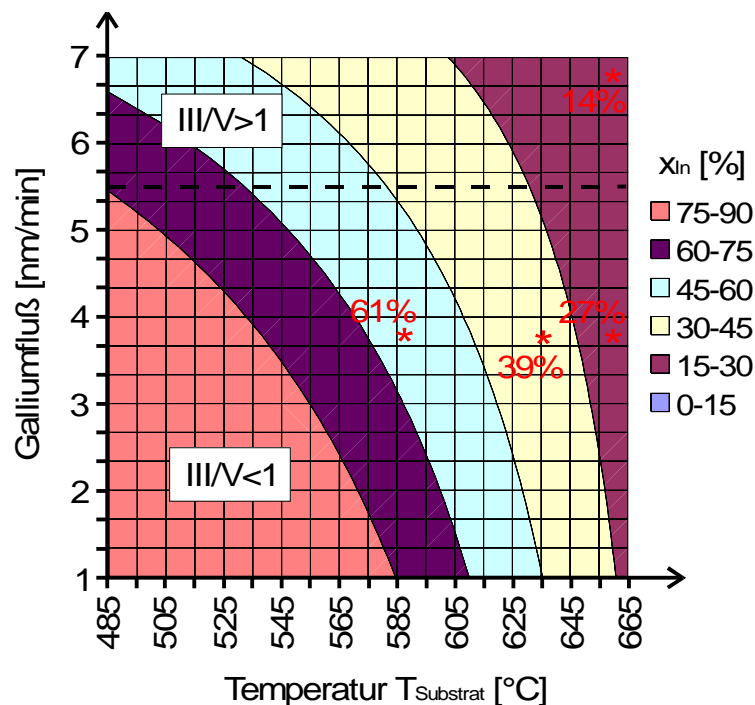


Abbildung 4.7: In Gehalt x_{In} als Funktion von T_{Substrat} und Φ_{Ga} in einer Oberflächendarstellung. Stickstoff- und Indiumangebot sind konstant ($\Phi_{\text{N}}=11\text{nm/min}$; $\Phi_{\text{In}}=5,6\text{nm/min}$).

Die Temperaturabhängigkeit des In Gehaltes x_{In} ist mit dem III/V Verhältnis korreliert. Für Ga Wachstumsraten $\Phi_{\text{Ga}} < 5,5\text{nm/min}$ gilt $\text{III/V} < 1$. Stickstoff ist also im Überangebot vorhanden. Damit kann trotz bevorzugtem Ga Einbau das komplette In Angebot ($6,5\text{nm/min}$) eingebaut werden. In diesem Bereich wird der In Gehalt x_{In} durch die In Desorption bestimmt, was sich in der starken Temperaturabhängigkeit zeigt. Für Ga Flüsse $\Phi_{\text{Ga}} > 5,5\text{nm/min}$ gilt

III/V>1. Nun ist das Stickstoffangebot zu gering um alle Ga und In Atome zu binden. Es werden bevorzugt Gallium-Stickstoff Bindungen aufgebaut. Die temperaturabhängige InN Dekomposition fällt im In Gehalt x_{In} der abgeschiedenen Schichten weniger auf, da das In Angebot die Differenz von N- und Ga-Angebot bei weitem übersteigt. Unter Gruppe V reichen Wachstumsbedingungen wird der resultierende In Gehalt x_{In} also vor allem durch die Substrattemperatur T_{Substrat} bestimmt. Im Gruppe III reichem Wachstumsregime wird der In Gehalt x_{In} durch das Ga Angebot Φ_{Ga} und die Kontrolle der Atomflüsse bestimmt.

In Abbildung 4.7 sind außerdem die Ergebnisse verschiedener Epitaxieversuche bei unterschiedlichen Wachstumsbedingungen eingetragen. Sowohl im Gruppe III-, als auch im Gruppe V-reichem Wachstum ist der Unterschied zwischen Modell und Experiment <3%.

$T_{\text{Substrat}} [^{\circ}\text{C}]$	Φ [nm/min]	x_{In} (Modell) [%]	x_{In} (Exp.) [%]	abs. Fehler [%]
590	3,8	58	61	+3
660	3,8	24	27	+3
660	6,8	17	14	-3
635	3,8	40	39	-1

Tabelle 4.2: Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem In Gehalt x_{In} in Abbildung 4.7.

4.5.6 Wechselwirkung zwischen Galliumfluß Φ_{Ga} und Indiumfluß Φ_{In}

Abbildung 4.8 zeigt die Abhängigkeit des In Gehaltes x_{In} vom Ga- und In-Angebot bei konstantem N Fluß ($\Phi_{\text{N}}=9,5$ [nm/min]) und konstanter Substrattemperatur ($T_{\text{Substrat}}=646^{\circ}\text{C}$). Mit erhöhtem Ga Fluß Φ_{Ga} wird der In Gehalt x_{In} geringer. Abhängig vom In Angebot Φ_{In} ist der Einfluß des Ga Angebotes Φ_{Ga} unterschiedlich stark. Bei geringen In Angeboten Φ_{In} im Gruppe V reichem Wachstum ist die Abhängigkeit stärker ausgeprägt, da hier der Anteil der InN Bindungen relativ zu den aufgebrochenen GaN Bindungen stärker abnimmt. Bei den höheren In Angeboten Φ_{In} sind mehr InN Bindungen vorhanden, so daß deren relativer Anteil zu den GaN Bindungen weniger stark abnimmt. Im Gruppe III reichem Wachstum ist der maximal mögliche In Gehalt x_{In} geringer (<24%), da bevorzugt die GaN Bindungen aufgebaut werden. Die dann noch vorhandenen N-Atome können für InN Bindungen benutzt werden. Eine Erhöhung des Ga Angebotes Φ_{Ga} führt auch hier wieder zur Reduzierung des In Gehaltes x_{In} . Auffällig ist, daß es ein Maximum für den In Fluß Φ_{In} bei geringen Ga Fluß Φ_{Ga} gibt. Wird dieses überschritten so nimmt der In Gehalt x_{In} trotz weiter steigendem In Angebot wieder ab. Dieses Phänomen kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Wie Averbek et al [Ave99] gezeigt haben besteht zwischen der Aktivierungsenergie E_a der InN

Dekomposition und dem In Gehalt x_{In} eine quadratische Abhängigkeit. Die temperaturabhängige Zersetzung ist also umso stärker ausgeprägt je höher der In Gehalt x_{In} ist. Dies ist besonders im Gruppe III reichem Wachstumsregime von Bedeutung. Die zweite mögliche Ursache ist die Bildung von In Tröpfchen an der Schichtoberfläche wie es z. B. von Johnson et al [Joh97] berichtet wird. Diese In Tröpfchen können thermisch durch die Substrattemperatur nicht verdampft werden. Je höher der In Fluß Φ_{In} und je tiefer die Abscheidetemperatur T_{Substrat} ist umso größer ist die Wahrscheinlichkeit der Tröpfchenbildung. Dies In Atome stehen dann nicht mehr zum Einbau zur Verfügung.

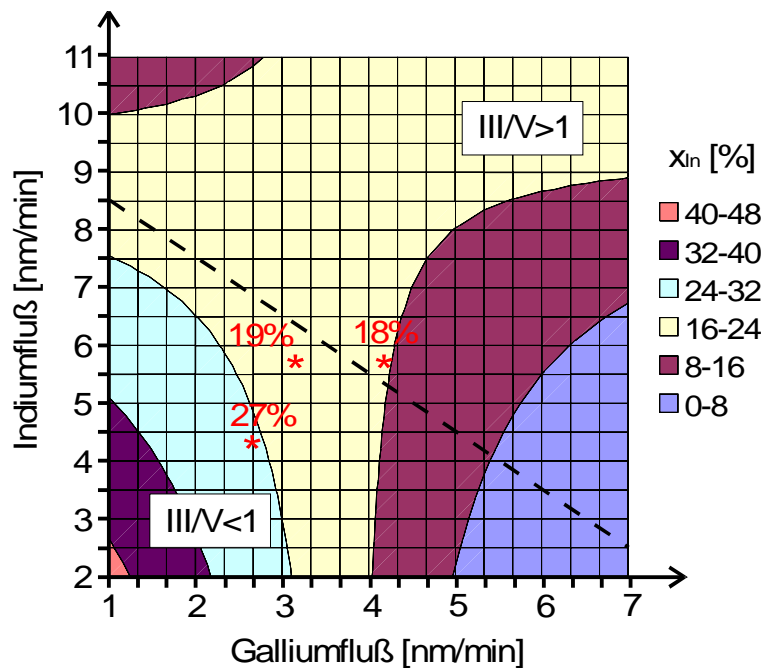


Abbildung 4.8: In_xGa_{1-x}N Prozessfenster für Ga- und In-Angebot bei konstanter Abscheidetemperatur ($T_{\text{Substrat}}=646^\circ\text{C}$) und Stickstofffluß ($\Phi_{\text{N}}=9,5\text{nm/min}$).

Auch für dieses gerechnete Prozeßfenster sind die Ergebnisse durchgeführter Epitaxieversuche eingetragen. Es zeigt sich auch hier wieder die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Tabelle 4.3 faßt die Ergebnisse nochmals zusammen.

Φ_{Ga} [nm/min]	Φ_{In} [nm/min]	x_{In} (Modell) [%]	x_{In} (Exp.) [%]	abs. Fehler [%]
2,6	4,1	27	27	0
4,3	5,7	17	18	+1
3,1	5,7	21	19	-2

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem In Gehalt x_{In} in Abbildung 4.8.

4.5.7 Wechselwirkung zwischen Temperatur T_{Substrat} und Stickstofffluß Φ_{N}

Abbildung 4.9 zeigt das Prozeßfenster des In_xGa_{1-x}N MBE Prozesses für unterschiedliche Substrattemperaturen T_{Substrat} und Stickstoffangebote Φ_{N} bei konstantem Ga Angebot ($\Phi_{\text{Ga}}=3,6\text{nm/min}$) und In Angebot ($\Phi_{\text{In}}=5,6\text{nm/min}$). Im stickstoffreichem Wachstum ($\text{III/V}<1$) wird bei tiefen Temperaturen aufgrund der eingestellten In und Ga Flüsse ein maximaler In Gehalt von ca. 65% erreicht. Mit steigender Temperatur nimmt der In Anteil x_{In} wegen der Zersetzung von InN Bindungen ab. Dies ist vom III/V Verhältniss abhängig. Wenn genügend Stickstoff Φ_{N} angeboten wird, um das komplette In einzubauen ($\Phi_{\text{N}} \geq \Phi_{\text{Ga}} + \Phi_{\text{In}}$) ist die relative Abnahme des In Gehalts x_{In} durch die InN Dekomposition gering. Ist das Stickstoffangebot jedoch geringer als die Summe aus Ga und In Flüsse so ist der In Gehalt x_{In} geringer, da bevorzugt Ga eingebaut wird. Die relative Abnahme des In Gehaltes ist in diesem Fall größer, obwohl absolut gleichviele InN Bindungen aufgebrochen werden wie im N-reichen Fall.

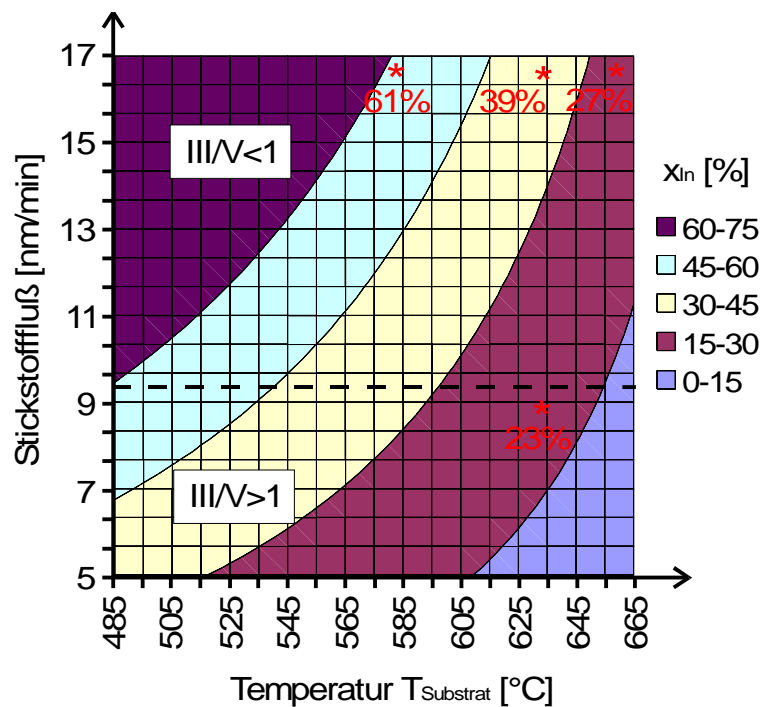


Abbildung 4.9: In_xGa_{1-x}N Prozessfenster für Substrattemperatur und Stickstofffluß bei konstantem Gallium- ($\Phi_{\text{Ga}}=3,6\text{nm/min}$) und Indiumangebot ($\Phi_{\text{In}}=5,6\text{nm/min}$).

Im Gruppe V reichem Wachstum kann durch eine Erhöhung des Stickstoffes, bei konstanter Substrattemperatur, der In Gehalt x_{In} erhöht werden. Der maximale In Gehalt ist weiterhin

durch $\frac{\Phi_{\text{In}}}{\Phi_{\text{In}} + \Phi_{\text{Ga}}}$ begrenzt. Die temperaturabhängige InN Zersetzung wird jedoch reduziert.

Damit wird der resultierende In Gehalt x_{In} erhöht. Abbildung 4.9 zeigt auch wieder die Ergebnisse von Epitaxieversuchen im Gruppe III- und Gruppe V-reichem Wachstum. Die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist in Tabelle 4.4 aufgelistet.

$T_{\text{Substrat}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Phi \text{ [nm/min]}$	$x_{\text{In}} \text{ (Modell) [\%]}$	$x_{\text{In}} \text{ (Exp.) [\%]}$	abs. Fehler [%]
580	16,5	58	61	+3
660	16,5	23	27	+4
634	16,5	40	39	-1
634	9	23	23	0

Tabelle 4.4: Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem In Gehalt x_{In} in Abbildung 4.9.

4.5.8 Wechselwirkung von Stickstofffluß Φ_{N} und Indiumfluß Φ_{In}

Das Prozeßfenster für das Stickstoff- und Indiumangebot ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Abscheidetemperatur ($T_{\text{Substrat}}=674^{\circ}\text{C}$) und das Ga Angebot ($\Phi_{\text{Ga}}=7,2\text{nm/min}$) sind konstant gehalten. Mit zunehmendem N-Angebot Φ_{N} steigt der In Gehalt x_{In} in allen Bereichen des Prozesses an. Je kleiner das III/V-Verhältnis (Stickstoffüberschuß) desto schneller erreicht der

In Gehalt seinen Maximalwert $x_{\text{In}}^{\text{max}} = \frac{\Phi_{\text{In}}}{\Phi_{\text{In}} + \Phi_{\text{Ga}}}$. Im Bereich der geringen In-Flüsse Φ_{In}

kann man wieder erkennen wie mit steigendem N-Angebot Φ_{N} die InN Zersetzung immer stärker unterdrückt. Aufgrund der eingestellten Flüsse ergibt sich in Abbildung 4.10 mit $\Phi_{\text{In}}=2,6\text{nm/min}$ ein maximaler In-Gehalt:

$$x_{\text{In}}^{\text{max}} = \frac{2,6 \frac{\text{nm}}{\text{min}}}{2,6 \frac{\text{nm}}{\text{min}} + 7,2 \frac{\text{nm}}{\text{min}}} \cong 0,27$$

Gleichung 4.4

Unter Vernachlässigung der temperaturabhängigen Effekte ist ein N-Angebot $\Phi_{\text{N}}=9,8 \text{ nm/min}$ ausreichend um diesen In Gehalt zu erreichen. Aufgrund der InN Dekomposition werden bei $\Phi_{\text{N}}=10\text{nm/min}$ jedoch nur ca. 8% In Gehalt erreicht. Durch Erhöhung des N-Angebotes Φ_{N} kann der In-Gehalt gesteigert werden. Der In-Haftungskoeffizient läßt sich also durch den N-Überdruck erhöhen. Der Vergleich der Meßwerte mit den berechneten Werten des Modells ist in Tabelle 4.5 gezeigt.

$\Phi \text{ [nm/min]}$	$\Phi \text{ [nm/min]}$	$x_{\text{In}} \text{ (Modell) [\%]}$	$x_{\text{In}} \text{ (Exp.) [\%]}$	abs. Fehler [%]
16,5	5,6	17	14	-3
15,5	5,6	14	10	-4
9,5	5,6	2,5	4	+1,5

Tabelle 4.5: Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem In Gehalt in Abbildung 4.10.

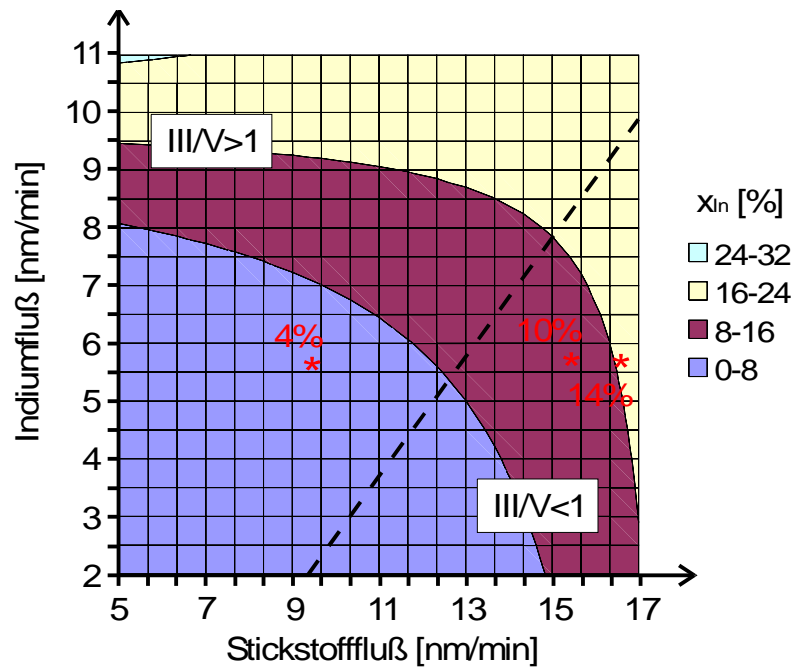


Abbildung 4.10: In Gehalt x_{In} als Funktion von Stickstoff- Φ_N und Indiumangebot Φ_{In} bei konstanter Substrattemperatur ($T_{Substrat}=580^\circ\text{C}$) und konstantem Ga Angebot ($\Phi_{Ga}=4,2\text{nm/min}$).

4.6 Kennzeichen des MBE In_xGa_{1-x}N Prozesses

Aus den durchgeführten Versuchen und der Auswertung lassen sich die charakteristischen Kennzeichen des MBE In_xGa_{1-x}N Prozesses wie folgt zusammenfassen:

1. Der MBE In_xGa_{1-x}N Prozeß ist stark temperaturabhängig. Dies kann auf die In Desorption und/ oder die Zersetzung bereits gebildeter InN Bindungen zurückgeführt werden [Amb96], [Ave99].
2. Durch eine Steigerung des N-Angebotes ($III/V < 1$) wird dieser Effekt verringert. Der Haftungskoeffizient für In wird erhöht und damit die Desorption verringert.
3. Unter Vernachlässigung temperaturabhängiger Effekte ist der maximale In Gehalt im Gruppe III reichem Wachstum durch

$$x_{In}^{\max} = \frac{\Phi_N - \Phi_{Ga}}{\Phi_N}$$

gegeben. Im Gruppe V reichem Wachstum gilt entsprechend:

$$x_{In}^{\max} = \frac{\Phi_{In}}{\Phi_{In} + \Phi_{Ga}}.$$

4. Solange $\Phi_{\text{In}} > \Phi_{\text{N}} - \Phi_{\text{Ga}}$ sind zu wenig Stickstoffatome als Bindungspartner für alle Indiumatome vorhanden.

5. Für $\Phi_{\text{In}} > \Phi_{\text{N}} - \Phi_{\text{Ga}}$ wird das überschüssige In verdampft solange die Substrattemperatur hoch genug ist. Ansonsten kommt es zur Tröpfchenbildung und einem reduzierten In Gehalt.

6. Für $\Phi_{\text{In}} < \Phi_{\text{N}} - \Phi_{\text{Ga}}$ werden alle angebotenen In Atome eingebaut. Der In Gehalt wird dann nur durch die temperaturabhängigen Effekte (In Desorption bzw. InN Dekomposition) reduziert.

5 Dotierte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Epitaxieschichten

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften dotierter $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Schichten untersucht, die mit dem bereits beschriebenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ MBE Prozeß hergestellt wurden. Zunächst wird die Abhängigkeit der Bandlücke von der Zusammensetzung des Mischkristalls untersucht. Dann folgt die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und der optischen Eigenschaften, sowie deren Diskussion.

Der Aufbau der untersuchten Proben ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Auf eine nominell undotierte ($n_e \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 400nm dicke GaN Schicht ist eine 200-300nm dicke $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ abgeschieden, die während der Epitaxie mit Si dotiert wurde.

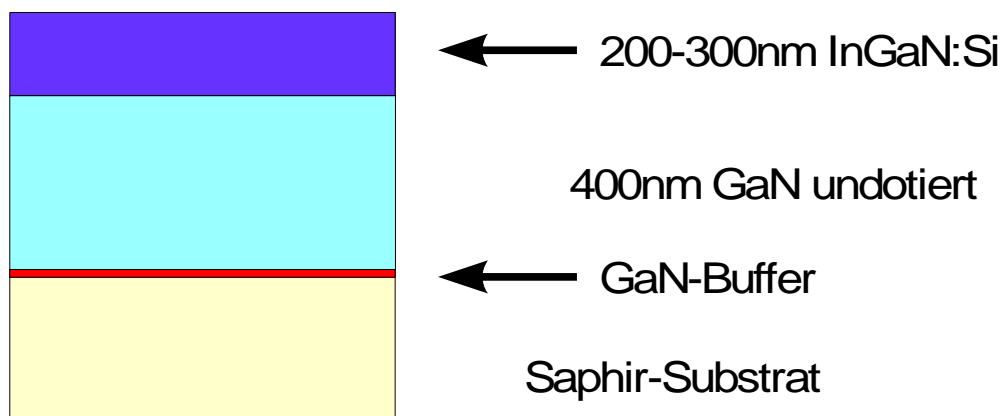


Abbildung 5.1: Schichtaufbau der untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Schichten.

5.1 Kompositionsschwankungen

Die Bandlücke eines Verbindungshalbleiters wird vor allem durch die Art der Bindung zwischen den Elementen und deren Ionenradien bestimmt. So nimmt die Bandlücke eines ternären Verbindungshalbleiters mit fallender Ionizität der Bindung ab. Genauso führt auch ein zunehmender Ionenradius (steigende Ordnungszahl), bzw. zunehmender interatomarer Abstand zu einer weiteren Abnahme der Bandlücke. Damit kann die Bandlücke eines ternären Verbindungshalbleiters über das Mischungsverhältnis $A_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ bestimmt werden, indem jeweils das Kation/Anion der ursprünglich binären Verbindung durch den entsprechenden Anteil eines Elements aus der gleichen Gruppe aber mit anderem Atomradius ersetzt wird.

In der einfachsten Näherung der Abhängigkeit der Bandlücke $E_g(x)$ von der Legierungskomposition wird zwischen den Bandlücken der beiden binären Systeme AB und AC linear interpoliert:

$$E_g(x) = E_g^{AC} + x(E_g^{AB} - E_g^{AC})$$

Gleichung 5.1

Diese Annahme ist jedoch nur in den seltensten Fällen genau erfüllt. Die sich tatsächlich ergebenden Bandlücken liegen häufig unter- oder oberhalb der einfachen linearen Näherung. Dies liegt an den unterschiedlichen Bindungslängen der beteiligten Atome. Je größer der Unterschied in den Atomradien zwischen dem ursprünglichen Bindungspartner und dem ersetzenden Atom ist, desto größer ist die Verzerrung des Gitters und desto stärker ist die Abweichung von dem linearen Zusammenhang.

Diese "Verbiegung" der linearen Abhängigkeit der Bandlücke von der Komposition wird mit dem sogenannten "Bowing Parameter" b angepasst:

$$E_g(x) = xE_g^{AB} + (1-x)E_g^{AC} - bx + bx^2$$

Gleichung 5.2

Ein großer Bowing Parameter bedeutet dabei eine starke Verzerrung des Gitters durch die Legierung. Meist führt eine solche Verzerrung zu Ordnungsphänomenen, wie Mischungslücken und der Bildung von Clustern mit festen, energetisch begünstigten Mischungsverhältnissen [Jar85], [Ber87]. Dies kann man an den in Kapitel 4 beschriebenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben beobachten. Der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [0006] Reflex der in Abbildung 4.1 gezeigten Röntgenmessungen ist die Überlagerung zweier gaußförmiger Einzelsignale, die zu unterschiedlichen In Gehalten x_{In} gehören.

Der Bowing Parameter der MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben wurde aus den Raumtemperatur Lumineszenzmessungen und den Röntgenmessungen bestimmt. Abbildung 5.2 zeigt die Ergebnisse der untersuchten Proben. Eine Anpassung der Daten mit Gleichung 5.2 ergibt einen Bowing Parameter von $b=3,8\pm0,2\text{eV}$ für den gesamten Kompositionsbereich (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie stellt den Vergleich zur Rechnung mit $b=1\text{eV}$ dar, wie er im allgemeinen für MOCVD gewachsene $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben benutzt wird. Die Bandlücken von GaN und InN wurden zu 3,45eV und 1,95eV angenommen.

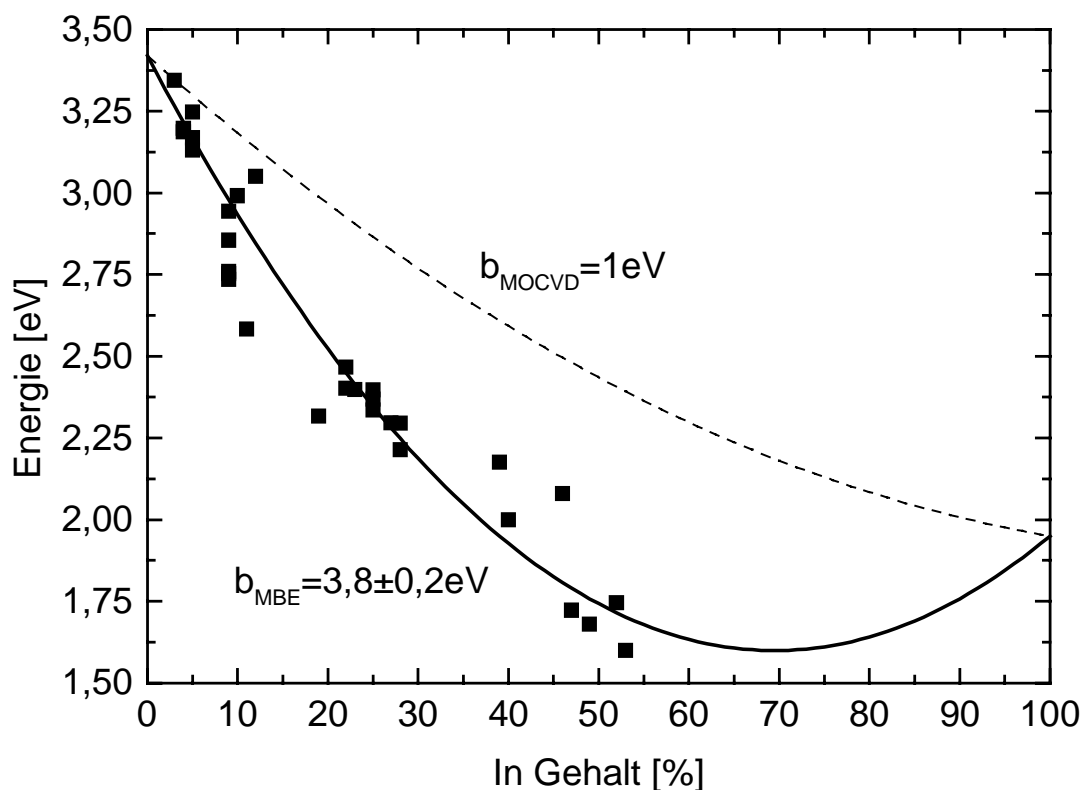


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Bandlückenenergie vom In Gehalt x_{In} der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben. Die Anpassung nach Gleichung 5.2 führt zu $b=3,8\pm0,2\text{eV}$ für den MBE Prozeß.

Weitere experimentelle Hinweise für das Auftreten von Legierungsfluktuationen stammen aus Kathodolumineszenzmessungen. Dabei wird die Probe in einem Elektronenmikroskop mit dem fokussierten Elektronenstrahl zur Lumineszenz angeregt und das Lumineszenzspektrum eines jeden Punktes spektral aufgelöst aufgenommen. Durch Abrastern der Probe kann so die Lumineszenzverteilung mit einer Auflösung $<100\text{nm}$ bestimmt werden. Abbildung 5.3 zeigt die Kathodolumineszenzmessungen einer typischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Probe. Das SE Bild in der oberen Reihe zeigt die Rasterelektronenaufnahme des untersuchten Probenfleckes und ist ein Abbild der Oberflächenmorphologie. Das Wellenlängenbild des selben Bereiches rechts daneben zeigt die am jeweilig untersuchten Probenort gemessene Wellenlänge mit der höchsten Intensität. Die Farbkodierung des Bildes beinhaltet dabei die Zuordnung zur Wellenlänge. Dieses Bild zeigt eine deutliche Ortsabhängigkeit der Lumineszenzenergie, wie sie durch Legierungsfluktuationen entstehen kann. Außerdem kann daraus eine die Größe der Inseln mit unterschiedlichen In Gehalten x_{In} zu $200\text{-}300\text{nm}$ abgelesen werden. Das Bild rechts außen in der oberen Reihe ist das aus allen Einzelspektren aufintegrierte

Lumineszenzspektrum des untersuchten Probenstücks. In dieser Darstellung ist keine Information über die Ortsabhängigkeit enthalten. Die untere Reihe zeigt die Ortsverteilung der Lumineszenzintensität. Dabei gilt je dunkler der Farbton ist, desto geringer ist die Lumineszenzintensität der Probe an dieser Stelle. Im linken Bild der unteren Reihe ist die absolute Intensität aller Lumineszenzenergien gezeigt. Das mittlere und das rechte Bild zeigen die Intensitätsverteilung innerhalb kleiner Energieintervalle zwischen 420-480nm bzw. 385-415nm. Der Vergleich dieser beiden Bilder deutet ebenfalls auf Legierungsfluktuationen, da die Bereiche höchster Lumineszenzintensität der beiden Energieintervalle an unterschiedlichen Orten liegen.

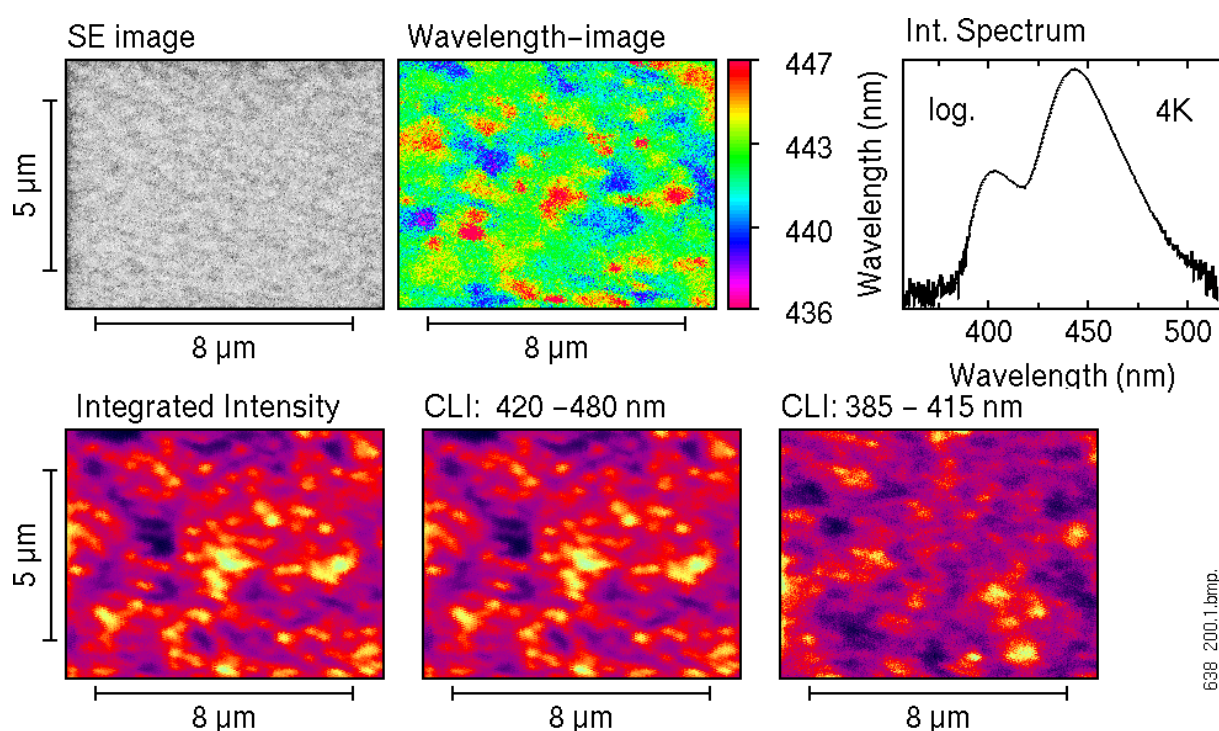


Abbildung 5.3: Kathodolumineszenzmessungen an einer typischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Probe.

Neben den bisher beschriebenen lateralen Fluktuationen in der Zusammensetzung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Proben kann auch eine vertikale Variation des In Gehaltes x_{In} beobachtet werden. Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse von SIMS Messungen an einer Probe der untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Serie. Aufgetragen ist die Zählrate der Elemente In, Ga und N als Funktion der Tiefe. Eindeutig ist der Anstieg des In Signals beim Übergang von der GaN Schicht in die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht zu erkennen. Mit zunehmender Entfernung von der GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Grenzfläche nimmt das In Signal ab, bis es schließlich nur mehr etwa 60% seines ursprünglichen Wertes hat.

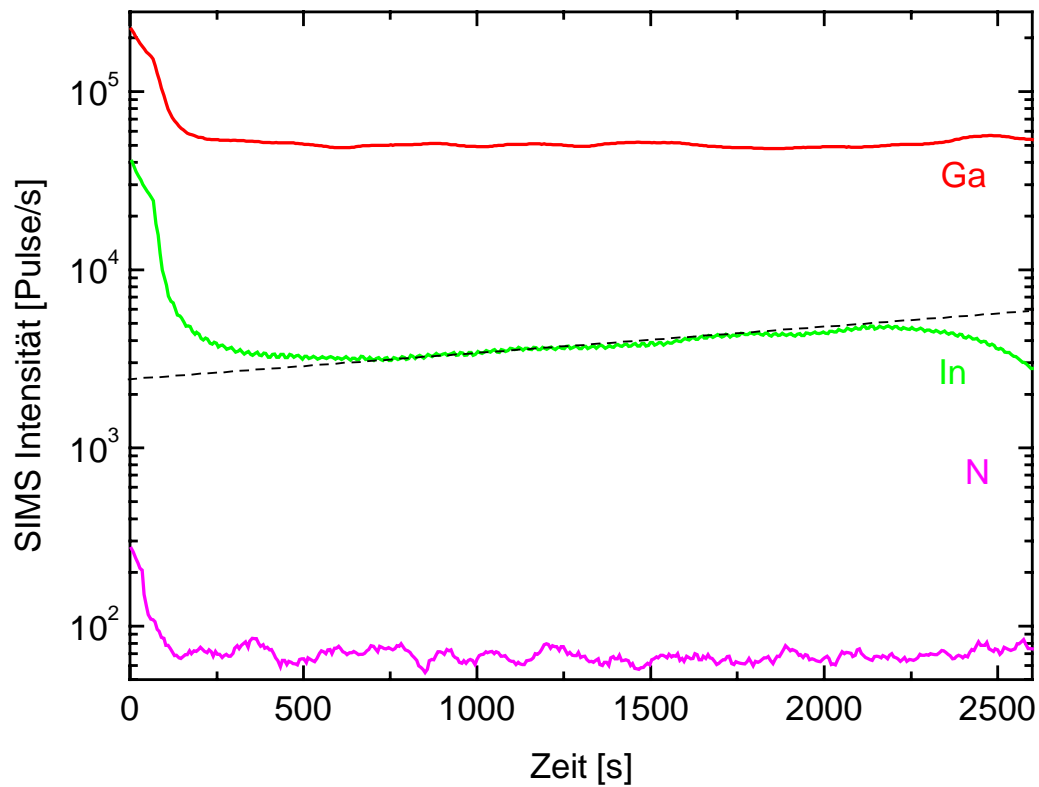


Abbildung 5.4: SIMS Messung einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Probe aus der untersuchten Probenserie. Die eingetragene gestrichelte Linie verdeutlicht die Abnahme des In Gehaltes x_{In} zwischen $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Grenzfläche (rechter Bildrand) und Probenoberfläche (linker Bildrand).

Die beschriebenen lateralen und vertikalen Fluktuationen im In Gehalt x_{In} können die Eigenschaften der Proben, speziell die der Lumineszenzsignale, sehr stark beeinflussen wie die optischen Untersuchungen zeigen.

5.2 Ladungsträgerdichte

Aus IR Reflexionsmessungen wurde über die Plasmafrequenz der freien Ladungsträger deren Konzentration bestimmt werden. Für die Plasmafrequenz ω_p gilt [Per96]:

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e^*(x_{\text{In}}) \epsilon_\infty(x_{\text{In}}) \epsilon_0}$$

Gleichung 5.3

Die effektive Elektronenmasse $m_e^*(x_{\text{In}})$ und die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_\infty(x_{\text{In}})$ sind aus den Werten für GaN [Mor92] und InN [Mor92] linear interpoliert. Damit kann aus den in Abbildung 5.5 gezeigten IR Reflexionsmessungen die Ladungsträgerkonzentration n_e der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten bestimmt werden. Tabelle 5.1 faßt die Ergebnisse der untersuchten Probenserie zusammen.

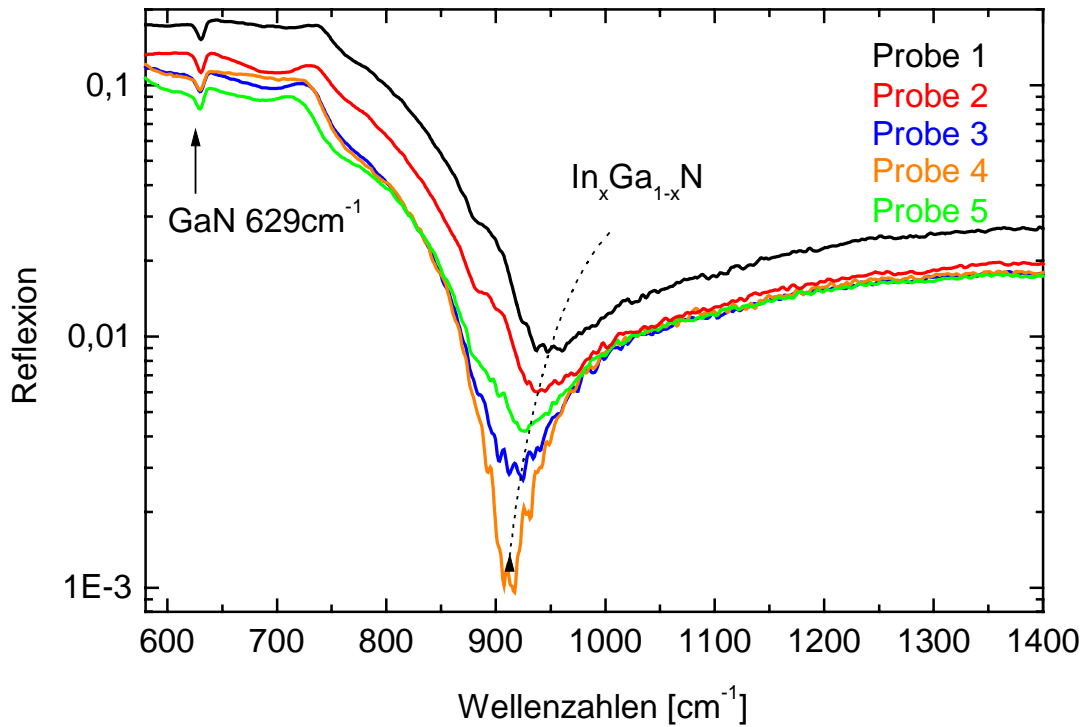


Abbildung 5.5: Plasmafrequenzen der untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Proben #1-5.

Probe	ω_p [cm^{-1}]	x_{In}	n_e [cm^{-3}]
1	949 ± 12	0,03	$1,2 \pm 0,4 \text{e}19$
2	941 ± 6	0,09	$1,2 \pm 0,3 \text{e}19$
3	920 ± 10	0,22	$1,1 \pm 0,4 \text{e}19$
4	912 ± 11	0,25	$1,1 \pm 0,2 \text{e}19$
5	926 ± 8	0,28	$1,1 \pm 0,3 \text{e}19$
GaN	629 ± 10	0,0	$4,5 \pm 0,4 \text{e}18$

Tabelle 5.1: Ladungsträgerdichte n_e der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Probenserie und des GaN Quasisubstrates. Die Werte sind aus IR Reflexionsmessungen nach Gleichung 5.3 bestimmt worden.

Die Ladungsträgerkonzentration der GaN Schichten auf die die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten aufgewachsen sind liegt bei $n_e(\text{GaN}) = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Damit ergibt sich für die Plasmafrequenz der Elektronen in der GaN Schicht $\omega_p(\text{GaN}) \approx 600 \text{cm}^{-1}$. Wie in Abbildung 5.5 eingezeichnet ist

wird dieses Signal bei 629cm^{-1} beobachtet. Das zweite ausgeprägte Reflexionsminimum in Abbildung 5.5 zeigt daher die Plasmafrequenz der freien Elektronen in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht. Die hohe Ladungsträgerkonzentration der Schichten ist eine Folge der Si Dotierung während der Abscheidung. Si wird auch bei GaN als effektiver n-Dotierstoff benutzt [Rie97].

Aufgrund dieser hohen Elektronenkonzentration kann nicht mehr von diskreten Donatorzuständen in der Bandlücke ausgegangen werden. Da die Störstellen miteinander wechselwirken kommt es zur Überlappung der Wellenfunktionen und damit zur Ausbildung eines Störstellenbandes. Bei GaN z.B. führt eine Ladungsträgerkonzentration $n \approx 2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ zu einer Zunahme der Lumineszenzhalbwidthsbreite um etwa 40meV [Kur98]. Bei der Interpretation der optischen Eigenschaften der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten muß dies ebenso berücksichtigt werden wie die bereits gezeigten Kompositionsschwankungen.

5.3 Optische Eigenschaften

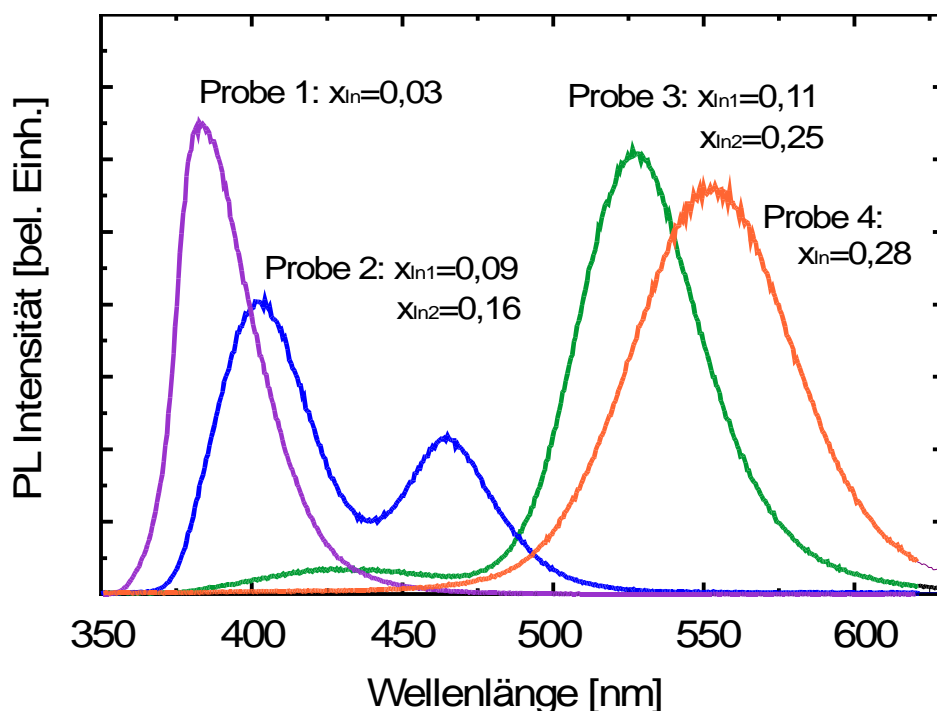


Abbildung 5.6: 77K PL Spektren der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Serie. Der In Gehalt x_{In} variiert zwischen 3% (Probe 1) und 28% (Probe 5).

Photolumineszenzuntersuchungen (PL) sind eine bewährte Methode zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Nitridhalbleitern [Fis99],[Rie97a]. Abbildung 5.6 zeigt die Lumineszenzspektren der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Probenserie die bei einer Temperatur von 77K aufgenommen wurden. Die zugehörigen Θ - 2Θ Messungen wurden bereits im Kapitel 4

“ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Molekularstrahlepitaxie” gezeigt. Pro Probe kann man bis zu zwei PL Signale beobachten. Mit zunehmendem In Gehalt x_{In} verschieben diese zu kleineren Energien, wie es aufgrund der reduzierten Bandlücke erwartet wird. Diejenigen Proben, die zwei PL Signale zeigen haben auch in den XRD Messungen zwei unterschiedliche In Gehalte x_{In} . Die zwei In Gehalte sind eine Folge der Bildung von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Inseln mit festen Mischungsverhältnissen aufgrund der starken Gitterverzerrung beim Einbau der In-Atome.

5.3.1 Lumineszenzhalbwidthsbreite

Zum besseren Verständnis der durchgeführten Lumineszenzexperimente wird zunächst eine Abschätzung der Lumineszenzhalbwidthsbreite unter Berücksichtigung der Kompositionsschwankungen, der Ladungsträgerkonzentration und der thermischen Linienverbreiterung gegeben.

Geht man davon aus, daß in dem Bereich der zur Lumineszenz angeregt wird (ca. 1mm^2) Gebiete mit unterschiedlichen In Gehalten x_{In} zu finden sind, wird das gesamte Lumineszenzsignal aus einer Überlagerung vieler Einzelsignale bei unterschiedlichen Energien bestehen. In $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ führt z.B. eine relative Abweichung von nur 5% vom eingestellten In Gehalt x_{In} bereits zu einer energetischen Verschiebung der Bandlücke von 80meV (siehe auch Abbildung 5.2) aufgrund des großen Bowing Parameters.

Neben diesen makroskopischen Legierungsfluktuationen müssen auch mikroskopische Fluktuationen der Kristallzusammensetzung berücksichtigt werden. In einem ternären Mischkristall sind die In-Atome entsprechend ihrem Anteil x in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ statistisch auf die Ga Plätze verteilt. Aufgrund der statistischen Verteilung ergibt sich, daß nicht jedes Atom die gleiche Anzahl von nächsten und übernächsten Nachbaratomen vom gleichen Typ besitzt. Dies ist aber nichts anderes als eine Kompositionsvariation auf mikroskopischer Ebene. Diese führt zu einer Bandlückenvariation und damit zur Verbreiterung der PL Linien. Damit kann mit einem Ansatz zur statistischen Verteilung der Atome eine untere Grenze der zu erwartenden Linienverbreiterung abgeschätzt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieses Ansatzes findet sich in [Ste99] und [Sch84].

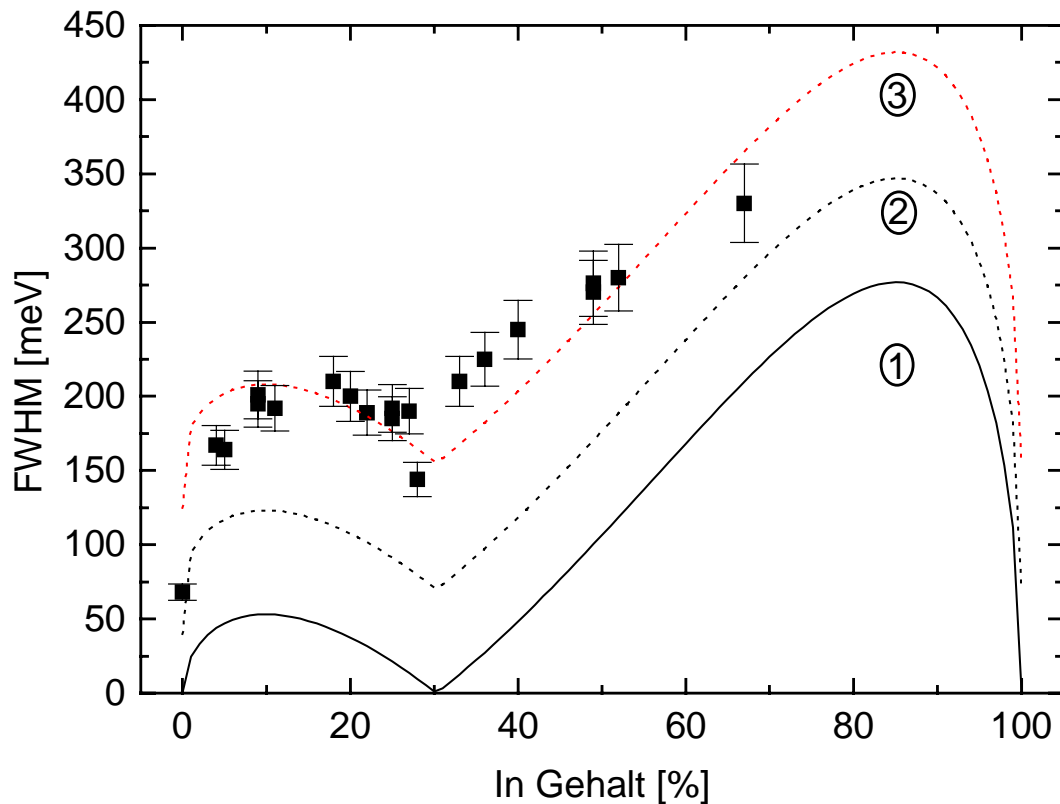


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Lumineszenzhalbwidthsbreite von mikroskopischen Legierungsfluktuationen (schwarze durchgezogene Linie 1), mit zusätzlichem Einfluß der thermischen Verbreiterung und der Ladungsträgerkonzentration (schwarze gepunktete Kurve 2) und makroskopischen Legierungsfluktuationen (rote gepunktete Kurve 3).

Abbildung 5.7 zeigt die Lumineszenzhalbwidthsbreite einer Probenserie in Abhängigkeit vom In Gehalt x_{In} . Die durchgezogene schwarze Linie ist das Ergebnis der Modellrechnungen für mikroskopische Legierungsfluktuationen aufgrund der statistischen Verteilung der In-Atome. Man erkennt sowohl für GaN ($x_{\text{In}}=0$) als auch für InN ($x_{\text{In}}=1$) kommt es zu keiner Legierungsverbreiterung, da hier die binären Grenzfälle vorliegen. Mit steigendem In Gehalt x_{In} nimmt die Halbwertsbreite der Lumineszenz zu. Bei etwa 30% In Gehalt nimmt die Halbwertsbreite der Lumineszenz wieder ab. Dies ist eine Folge des starken Bowings der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Bandlücke. In diesem Bereich ist die Variation der Bandlücke mit dem In Gehalt schwächer als für geringere und höhere In Gehalte (siehe auch Abbildung 5.2). Steigt der In Gehalt weiter an so nimmt auch die Lumineszenz Halbwertsbreite wieder zu. Die gepunktete schwarze Linie berücksichtigt zusätzlich den Effekt der thermischen Linienverbreiterung, da

die Halbwertsbreiten bei Raumtemperatur gemessen wurden. Außerdem wird der Einfluß der hohen Ladungsträgerkonzentration (Kapitel 5.2) hinzugerechnet. Um das Modell jedoch an den realen Verlauf der Lumineszenzhalbwertsbreite anzupassen müssen noch zusätzlich 85meV hinzugerechnet werden (rote punktierte Linie). Diese beruhen auf der makroskopischen Legierungsfluktuation wie sie in Kapitel 5.1 beschrieben wurde. Mit Abbildung 5.2 läßt sich die makroskopische Kompositionsschwankung zu 5% des eingestellten In Gehaltes abschätzen.

5.3.2 Leistungsabhängige PL Messungen

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse leistungsabhängiger PL Messungen. Dabei wurde die Anregungsleistung des HeCd Lasers zwischen $0,2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ variiert. Dadurch werden die Energie, die Intensität und die Halbwertsbreite des Lumineszenzsignals unterschiedlich beeinflusst. Die Experimente wurden bei einer Probertemperatur von 4K durchgeführt.

Für die mittlere optisch generierte Ladungsträgerdichte n_{eopt} die mit dem benutzten HeCd Laser erreicht werden kann gilt:

$$n_{\text{eopt}} \approx \frac{I_{\text{Anregung}}}{h\nu} \frac{\tau}{d_{1/e}} \leq 10^{11} \text{ cm}^{-3}$$

Gleichung 5.4

Die Anregungsleistung des HeCd Lasers wurde mit $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$, die Eindringtiefe mit 100nm und die Ladungsträgerlebensdauer mit $\leq 1 \text{ ns}$ angenommen. Der Vergleich mit der Elektronenhintergrundkonzentration $n_e \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ aus den IR Reflexionsmessungen zeigt, daß nur ein geringer Einfluß der Laserleistung auf das Meßergebnis zu erwarten ist.

In Abbildung 5.8 ist die Energieverschiebung eines typischen Lumineszenzsignals der untersuchten Probenreihe gezeigt. Mit zunehmender Anregungsenergie verschiebt das Lumineszenzmaximum um 17meV zu höheren Energien. Das entspricht etwa 3,4meV pro Dekade Anregungsleistung. Diese Verschiebung ist durch das Auffüllen der Potentialfluktuationen im Leitungsband mit photogenerierten Ladungsträgern bedingt.

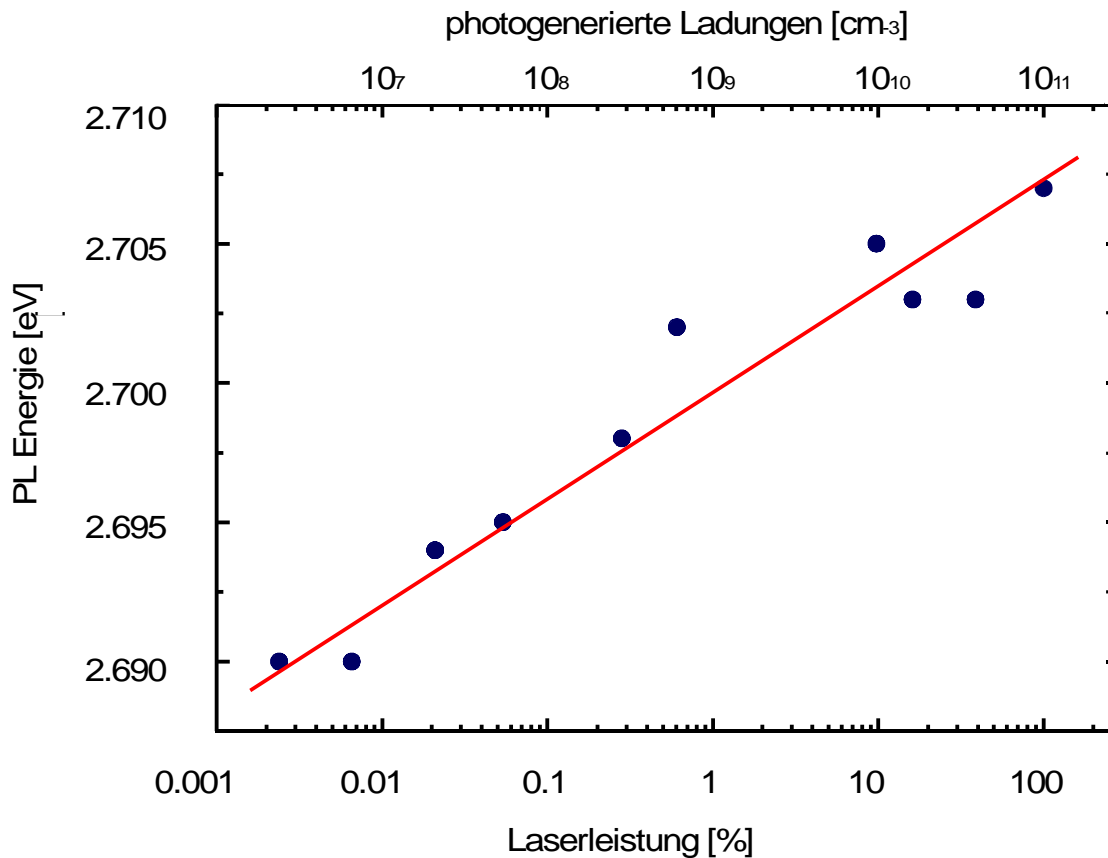


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Lumineszenzenergie von der Laseranregungsleistung.

Abbildung 5.9 zeigt die Zunahme der Lumineszenzintensität mit steigender Laserleistung. Der Zusammenhang wird durch

$$I_{\text{Lumineszenz}} \propto I_{\text{Laser}}^k$$

Gleichung 5.5

beschrieben. Der Exponent k kann aus den Ratengleichungen der einzelnen Übergänge berechnet werden kann, wie dies z.B. in [Sch92] gezeigt ist. Für bandkanten nahe Übergänge gilt $1 < k < 2$, für DAP-Übergänge und Defekt-Band-Übergänge ist im allgemeinen $k < 1$. Bei den hier untersuchten Proben ergab sich die beste Anpassung für $k=1,1$. Damit deutet auch die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Anregungsleistung auf bandkanten nahe Übergänge aus Potentialmulden des Leitungsbandes hin.

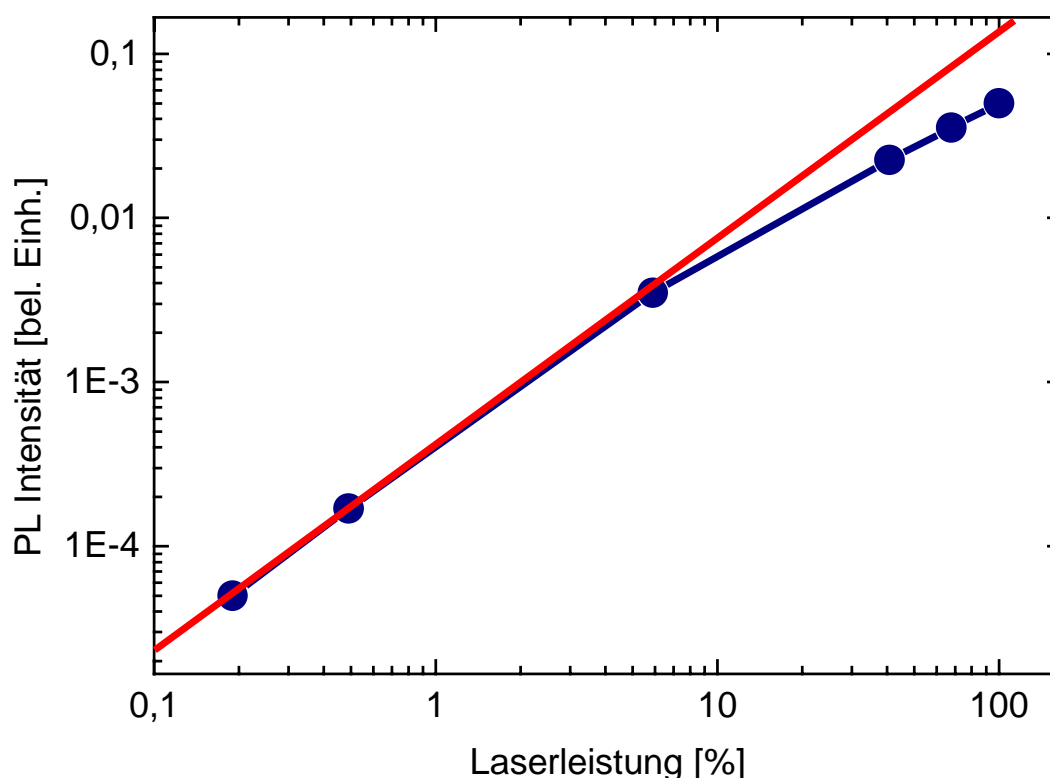


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Laseranregungsleistung.

Aus Abbildung 5.10 erkennt man, daß die Lumineszenz Halbwertsbreite der untersuchten Probe mit steigender Laserleistung insgesamt um $\approx 5\text{meV}$ abnimmt. Dieses Verhalten kann im Zusammenhang mit den bereits beschriebenen Kompositionsfluktuationen der untersuchten Proben erklärt werden. Mit zunehmender Anregungsleistung werden die Potentialmulden des Leitungsbandes stärker aufgefüllt und die photogenerierten Ladungen werden in Bereiche mit unterschiedlichem In Gehalt x_{In} umverteilt. Abhängig vom In-Anteil x_{In} ist die Lumineszenzhalbwidthbreite aufgrund der statistischen Verteilung der In-Atome unterschiedlich (siehe auch Abbildung 5.7). Für die hier untersuchte Probe mit einem gemessenen In Gehalt $x_{\text{In}}=0,12$ bedeutet eine Abnahme der FWHM um 5meV eine Zunahme des In Gehaltes um ca. 10%.

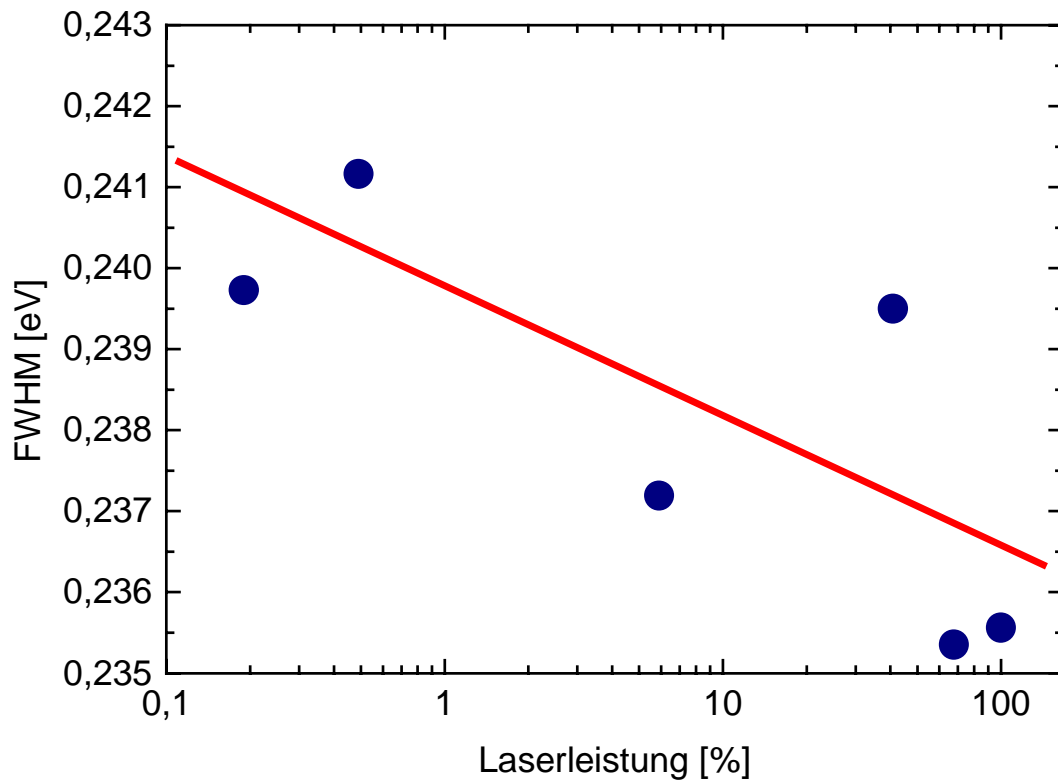


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Lumineszenzhalbwidthsbreite von der Anregungsleistung.

5.3.3 Temperaturabhängige PL Messungen

Untersucht wurde das temperaturabhängige Verhalten der PL-Intensität (normiert auf die PL-Intensität bei 4K), der PL-Energie und der PL-Halbwertsbreite.

Aus dem temperaturabhängigen Verlauf der PL-Intensität wurden die Aktivierungsenergien E_1 und E_2 mit folgendem Ansatz bestimmt:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + C_1 \exp \frac{-E_1}{kT} + C_2 \exp \frac{-E_2}{kT}}$$

Gleichung 5.6

Abbildung 5.11 zeigt die temperaturabhängige Intensitätsabnahme eines Lumineszenzsignals in der Arrheniusdarstellung. Außerdem ist die Anpassung mit obigem Ansatz eingetragen. Für alle untersuchten Proben der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Serie konnten mit dieser Methode zwei

unterschiedliche Aktivierungsenergien E_1 , E_2 bestimmt werden, die in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind.

Probe	In Gehalt x_{In} [%]	E_1 [meV]	E_2 [meV]
1	4	$3 \pm 0,3$	104 ± 10
	9	$6 \pm 0,6$	70 ± 9
2	5	$4,5 \pm 0,2$	64 ± 5
	9	$4,8 \pm 0,8$	69 ± 18
3	10	2 ± 1	53 ± 8
	25	$7 \pm 0,5$	45 ± 5
4	12	6 ± 1	112 ± 14
	22	$9 \pm 0,9$	45 ± 4
5	20	$10 \pm 0,6$	72 ± 14
	28	2 ± 1	46 ± 7

Tabelle 5.2: Aktivierungsenergien E_1 , E_2 der PL Signale der untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Probenserie.

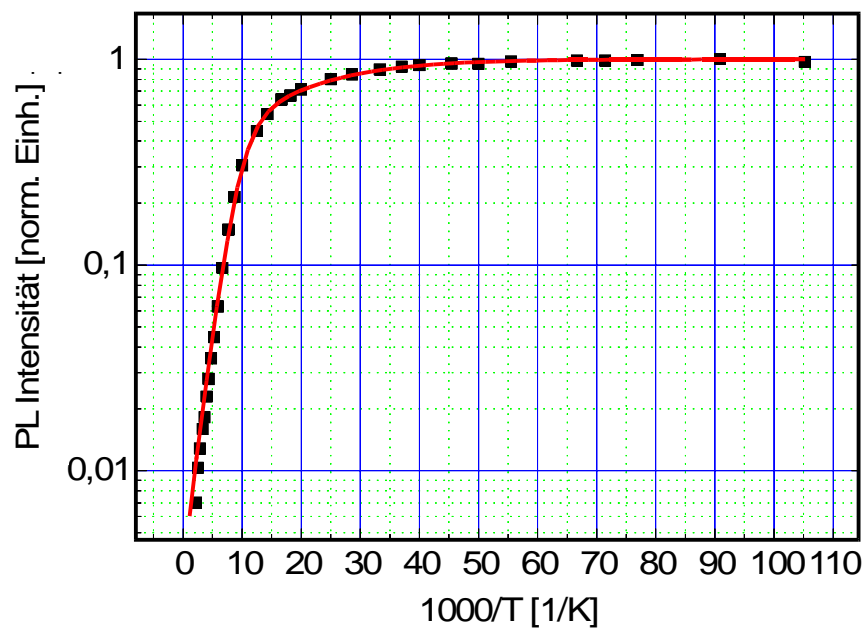


Abbildung 5.11: Arrheniusdarstellung der temperaturabhängigen Intensitätsabnahme der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz von Probe #3.

Trägt man die Aktivierungsenergie E_1 gegen den In-Gehalt x_{In} der jeweiligen Probe auf erhält man das in Abbildung 5.12 gezeigte Ergebnis. Die Aktivierungsenergie E_1 variiert zwischen 3meV und 9meV unabhängig vom In-Gehalt x_{In} der Probe. Die zusätzlich eingetragene blaue Linie zeigt den theoretischen Verlauf der Bindungsenergie eines Effektiv-Masse-Donators (EMT) in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Die Bindungsenergie des EMT-Donators im Grundzustand ist durch

$$E = -13,6eV \frac{m^*(x_{\text{In}})}{\epsilon_r^2(x_{\text{In}})}$$

Gleichung 5.7

bestimmt. Die effektive Elektronenmasse $m_e^*(x_{\text{In}})$ und die relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r(x_{\text{In}})$ wurden aus den jeweiligen Werten für GaN und InN linear interpoliert [Lan84b].

Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration (siehe Kapitel 5.2) erwartet man in den Proben keine exzitonsche Rekombination [Mey99]. E_1 ist daher nicht die Lokalisierungsenergie des donatorgebundenen Exzitons, sondern die Ionisierungsenergie des Si Donators. Die hohe Ladungsträgerdichte führt zu Abschirmungseffekten, so daß die experimentell bestimmte Ionisierungsenergie geringer ist als die für den Si Donator berichteten 29meV.

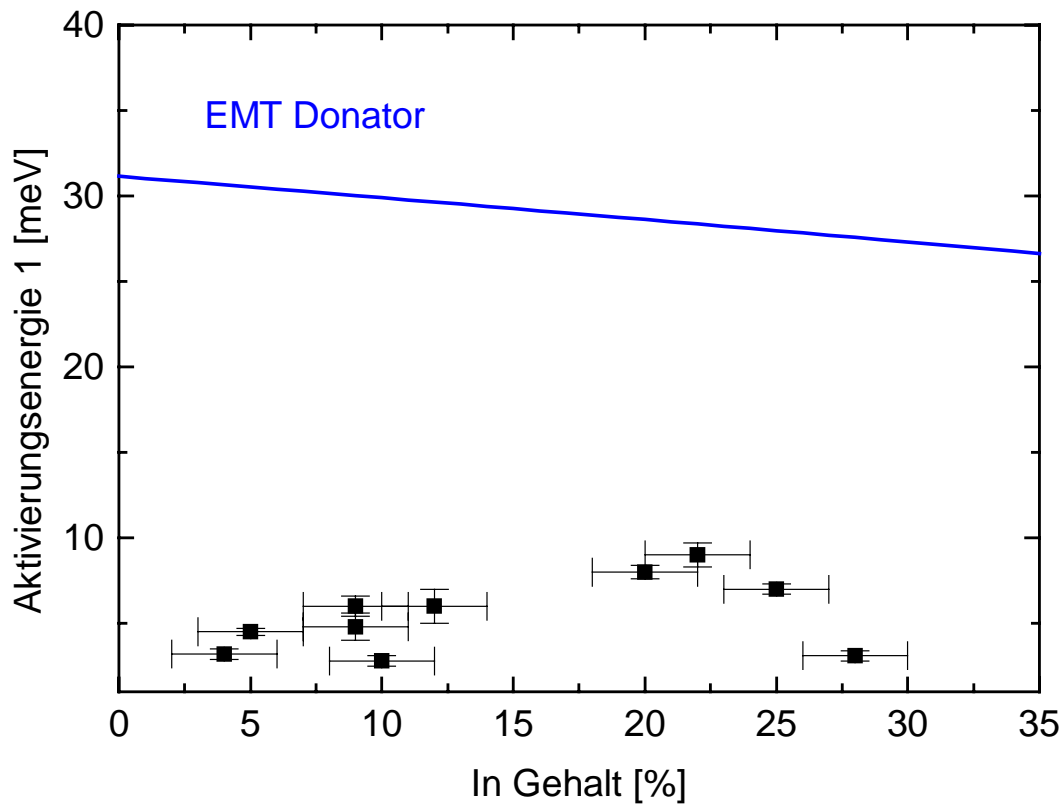


Abbildung 5.12: Thermische Aktivierungsenergie E_1 der untersuchten Probenserie als Funktion des In-Gehalts x_{In} . Zusätzlich ist der Verlauf der Bindungsenergie eines EMT Donators (blaue Linie) eingetragen.

Abbildung 5.13 zeigt die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_2 vom In-Gehalt der Proben. Zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen ist der Verlauf der Bindungsenergie eines EMT Akzeptors (blaue Linie) eingetragen. Mit steigendem In-Gehalt x_{In} nehmen die Aktivierungsenergien E_2 scheinbar parallel zur Bindungsenergie des EMT Akzeptors ab. Für E_2 gilt jedoch auch wie für die Aktivierungsenergie E_1 , daß aufgrund der hohen Ladungsträgerdichte keine diskreten Störstellenniveaus vorliegen. Vielmehr ist E_2 die thermische Aktivierung von Ladungsträgern in Bereiche mit höheren In Gehalten wie die Modellrechnung der Bandlückenvariation (rote Linie) aufgrund der Kompositionsschwankungen zeigt. Die Rechnung beruht auf den gleichen Annahmen wie die Bestimmung der Lumineszenzhalbwidthsbreite in Kapitel 5.3.1. Zusätzlich zur mikroskopischen Legierungsfluktuation wurde eine makroskopische Fluktuation von 20meV ($\Delta x_{\text{In}} \sim 0,5\text{-}1\%$) angenommen.

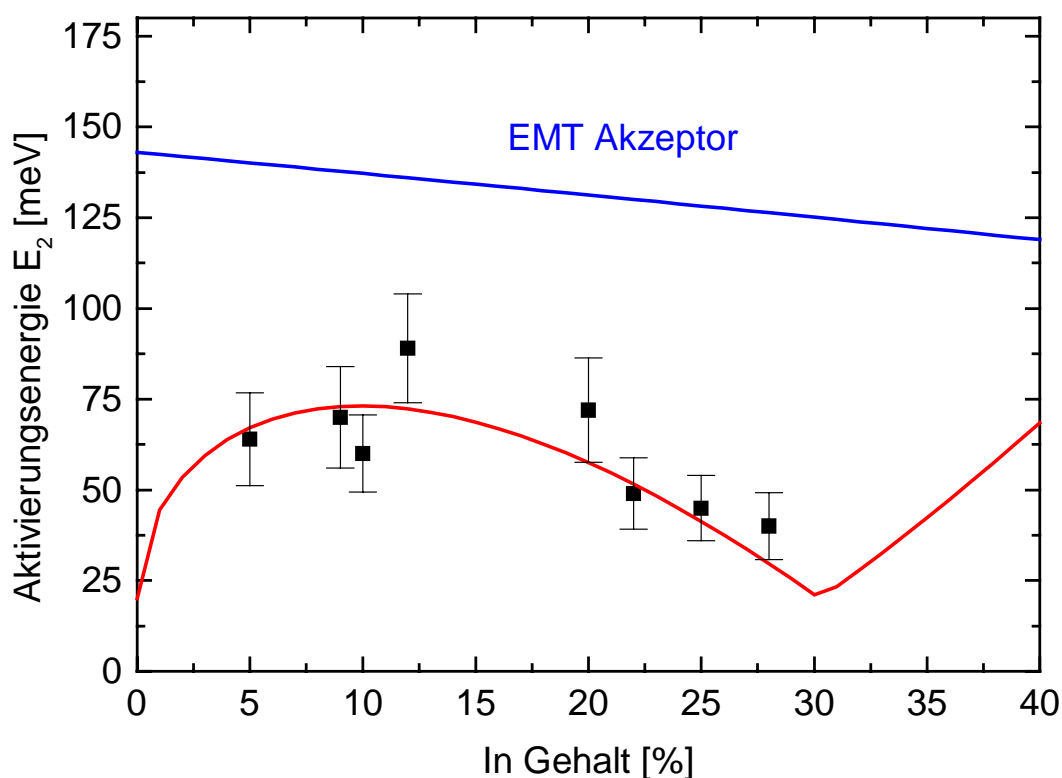


Abbildung 5.13: Thermische Aktivierungsenergie E_2 der untersuchten Probenserie als Funktion des In-Gehalts x_{In} . Zusätzlich eingetragen ist die Bindungsenergie des EMT Akzeptors in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (blaue Linie) und das Ergebnis einer Modellrechnung für Legierungsfluktuationen (rote Linie).

Neben der temperaturabhängigen Abnahme der Lumineszenzintensität ist auch die Verschiebung der Lumineszenzenergie mit steigender Proben temperatur ein wichtiger Hinweis auf die beteiligten Rekombinationsprozesse. Abbildung 5.14 zeigt den typischen Verlauf der PL-Energien der untersuchten Probenserie. Es gibt zwei charakteristische Temperaturbereiche I und II. Im Temperaturbereich I zwischen 10K und 130K nimmt die Lumineszenzenergie um ca. 60meV mit einer Steigung $\frac{dE_I}{dT} = -5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ ab. Dies

entspricht der temperaturabhängigen Variation der Bandlücke von GaN $\frac{dE_{\text{gap}}^{\text{GaN}}}{dT} = -6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ [Str92]. Für Temperaturen zwischen 130K und 450K verringert sich

die Lumineszenzenergie um ca. 30meV mit einer Steigung $\frac{dE_{II}}{dT} = -1,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ (zum

Vergleich: $\frac{dE_{\text{gap}}^{\text{InN}}}{dT} = -1,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ [Str92]).

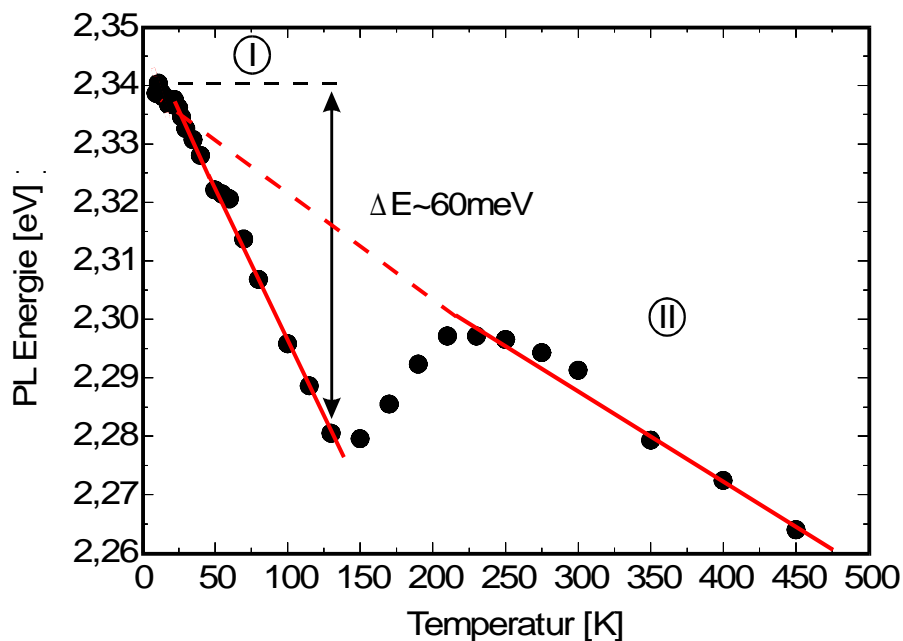


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzenergie einer $\text{In}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}:\text{Si}$ Probe.

Auch diese Ergebnisse deuten auf eine temperaturabhängige Umverteilung von Ladungsträgern in Gebiete mit geringeren In Gehalten. Im Bereich tiefer Temperaturen wird das Verhalten der Probe vor allem durch die Bereiche mit großen In Gehalten bestimmt. Die Variation der Bandlücke ist ähnlich zu GaN. Die Energieabnahme von ca. 60meV passt zur thermischen Aktivierungsenergie E_2 dieser Probe (siehe Abbildung 5.13). Im

Temperaturbereich zwischen 150K und 250K findet die Umverteilung statt. Für Temperaturen $>250\text{K}$ wird das Verhalten durch die Bereiche mit geringem In Gehalt bestimmt. Die Variation der Energie um etwa 20meV entspricht einer absoluten Änderung des In Gehalts um ca. 1% (siehe auch Abbildung 5.2). Nun ist die Variation der Lumineszenzenergie ähnlich zur Temperaturabhängigkeit der InN Bandlücke.

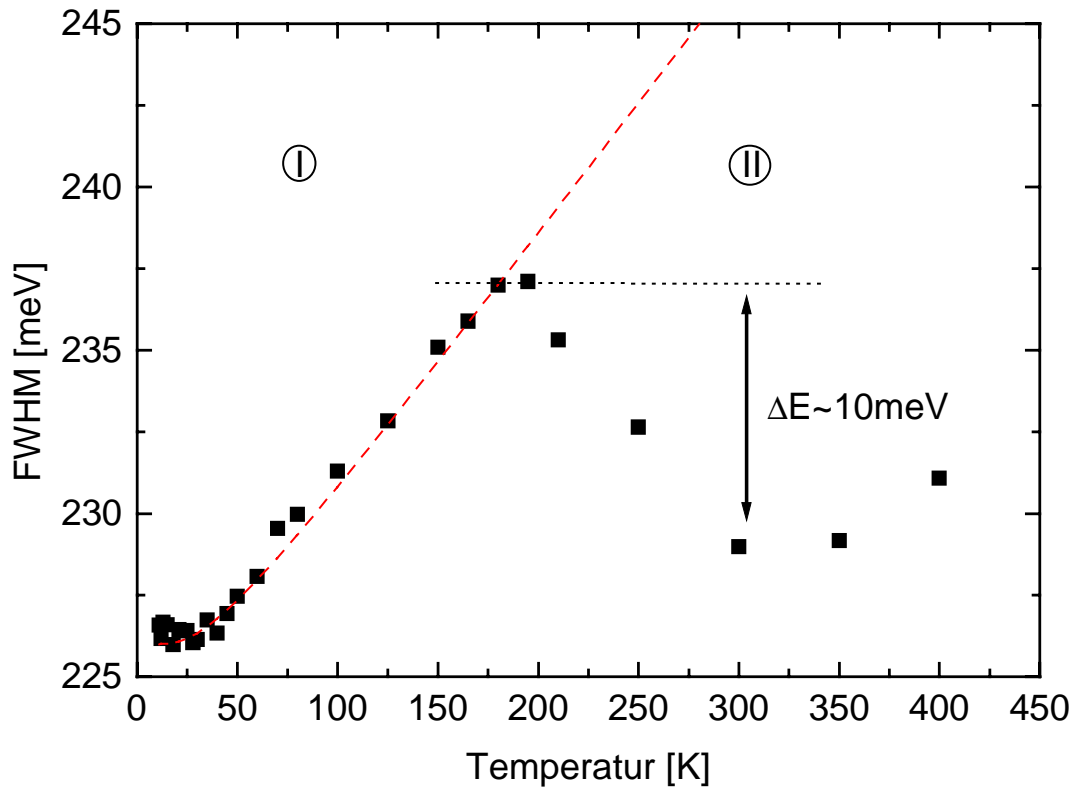


Abbildung 5.15: Lumineszenzhalbwidths in Abhängigkeit von der Probentemperatur.

Das temperaturabhängige Verhalten der Lumineszenzhalbwidths ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Im Bereich I zwischen 10K und 150K wird die temperaturabhängige Zunahme der Lumineszenzhalbwidths sehr gut durch die Elektron-Phonon Wechselwirkung [Lau87], [Log86] zwischen den an der Lumineszenz beteiligten Ladungen und dem LO Phonon beschrieben (rote strichlierte Linie). Es gilt:

$$FWHM(T) = \Gamma(0) + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp(\Theta_{LO}/T) - 1}$$

Gleichung 5.8

$\Gamma(0)$ ist der Anteil der Linienbreite, der durch intrinsische Effekte in der Probe unabhängig von der Temperatur verursacht wird. Dazu gehören die Elektron-Elektron Wechselwirkung, Streuung an Defekten und Versetzungen, sowie die Linienbreite aufgrund der Legierungsfluktuationen (siehe 5.3.1). Der zweite Anteil wird durch die Wechselwirkung mit dem LO Phonon (Fröhlich Wechselwirkung) hervorgerufen. Γ_{LO} beschreibt die Stärke der Phononankopplung und Θ_{LO} ist die Phononentemperatur.

Im Temperaturbereich II zwischen 150K und ca. 250K findet die Umverteilung in die Gebiete mit geringerem In Gehalt statt. Die Halbwertsbreite ist hier die Überlagerung aus der temperaturabhängigen Zunahme aus I und der Abnahme aufgrund der Umverteilung. Ab etwa 250K ist dieser Vorgang abgeschlossen und die Lumineszenzhalbwidthsbreite nimmt wieder zu. Die beobachtete Abnahme der Halbwertsbreite um etwa 10meV entspricht dabei der in Abbildung 5.7 gezeigten FWHM Änderung wie sie sich aufgrund der Änderung des In Gehalts um 1% (siehe Abbildung 5.14) ergibt.

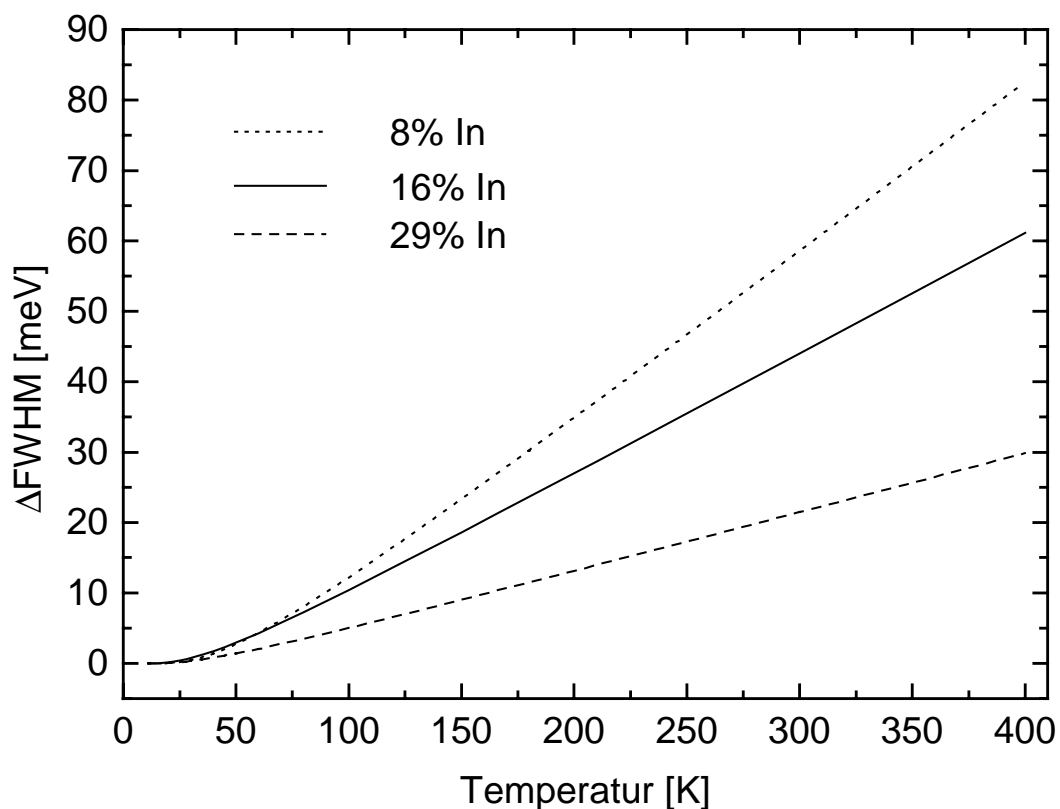


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzhalbwidthsbreite aufgrund der Elektron-Phonon Wechselwirkung.

Abbildung 5.16 zeigt die Anpassungen der Elektron-Phonon Wechselwirkung zu verschiedenen In Gehalten zwischen 8% und 29%. Die Werte stammen aus den Messungen an den dotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Proben. Man erkennt deutlich wie die Abnahme der Elektron-Phonon Kopplung zu einer geringeren Zunahme der Linienbreite mit steigendem In Gehalt der Probe führt. Dieses Verhalten ist entgegengesetzt zu dem Verhalten wie es bei $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ beobachtet wird [Ste99].

5.3.4 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen

An den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Proben wurde auch das zeitliche Abklingverhalten der Lumineszenz untersucht. Diese Messungen wurden am Paul-Drude-Institut für Festkörperphysik in Berlin durchgeführt. Die Form und Dauer der abklingenden Lumineszenz gibt Hinweise ob es sich um bandkanten nahe Rekombinationen oder um Rekombinationen über Störstellen handelt. Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse der zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen von Probe 3 aus der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Serie.

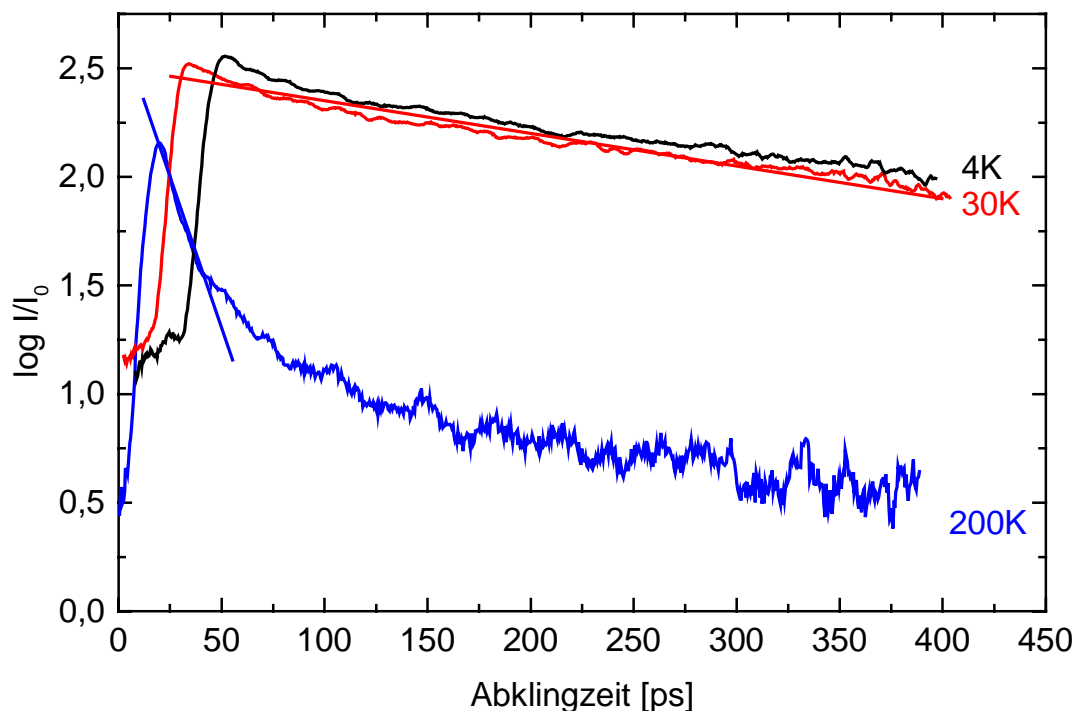


Abbildung 5.17: Zeitaufgelöste PL Messungen an Probe #3 bei unterschiedlichen Probentemperaturen.

Deutlich ist auch hier die Temperaturabhängigkeit zu erkennen, die ein Hinweis auf einen Wechsel des Rekombinationsmechanismus ist. Die Meßtemperaturen wurden so gewählt, daß sie mit den Temperaturen zusammenfallen bei denen sich auch die PL Energie (siehe Abbildung 5.14) und die Halbwertsbreite der Lumineszenz (siehe Abbildung 5.15) ändert. Während für alle drei Meßtemperaturen die Lumineszenzintensität nahezu monoexponentiell abfällt reduziert sich die Abklingzeit von $320 \pm 20 \text{ ps}$ bei 4K über $290 \pm 20 \text{ ps}$ bei 30K auf $15 \pm 5 \text{ ps}$ bei 200K. Dieses temperaturabhängige Verhalten zeigt sich auch im Anstieg und zeitlichem Einsetzen der Lumineszenz. Je höher die Proben temperatur ist desto schneller setzt die Lumineszenz ein. Der Zeitpunkt der einsetzenden Lumineszenz ist dabei festgelegt durch die Zeitdifferenz zwischen dem anregenden Laserpuls und dem Ansprechen des Photodetektors. Die kurzen Abklingzeiten, sowie der schnelle Anstieg der Lumineszenz deuten auf bandkantennahe Übergänge. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentrationen kann es sich nicht um exzitonische Übergänge handeln, so daß es Band-Band Übergänge freier Ladungen sind. In der Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten zeigen sich wieder die Potentialfluktuationen der Bandlücke. Mit steigender Temperatur wird die Lokalisierung der Ladungen in den Potentialmulden abgeschwächt. Daher rekombinieren die Ladungsträger schneller. Die Abklingzeiten passen zu den von Scholz et al [Sch97b] an MOCVD gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten gemessenen Werten von 400ps. Scholz et al ordnen diese exzitonischen Übergängen zu.

5.3.5 Photothermische Deflektionsspektroskopie PDS

Bei der photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS) handelt es um eine besonders empfindliche Absorptionsmessung die es erlaubt Absorbanzen bis $\alpha d = 10^{-4}$ zu messen. Damit ist es möglich die Bandlücke der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten zu bestimmen. Bei der PDS Messung durchläuft der monochromatische Pumpstrahl einer Hg Hochdrucklampe eine Quarzcuvette mit CCl_4 , die zu messenden $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht und anschließend das nichtabsorbierende Saphirsubstrat. Als Meßflüssigkeit wurde CCl_4 eine nichtabsorbierende Flüssigkeit mit einem stark temperaturabhängigem Brechungsindex benutzt. Ein Teil der in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht absorbierten Energie diffundiert als Wärme in die Flüssigkeit zurück und erzeugt dort einen Gradienten des Brechungsindex $n(T)$. Ein He-Ne Laserstrahl der parallel zur Probenoberfläche die CCl_4 Meßflüssigkeit durchläuft wird abhängig von der

Brechungsindexänderung abgelenkt. Dies ist das detektierte PDS Signal S_{PDS} für das gilt [Jac80]:

$$S_{\text{PDS}} = \kappa P_{\text{abs}} = \kappa P_0 (1 - R) [1 - \exp(-\alpha d)]$$

Gleichung 5.9

P_{abs} ist die absorbierte Leistung, P_0 die eingestrahlte Leistung des Pumpstrahles und R die Reflektivität der Grenzfläche zwischen Probenoberfläche und Meßflüssigkeit. Die Konstante κ hängt im wesentlichen von der Geometrie des Meßaufbaus (Radius des Pumpstrahls 0,5mm, Entfernung zwischen Probenoberfläche und HeNe Laserstrahl $z_0 \approx 25\mu\text{m}$) ab. Da ein Teil der in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht absorbierten Energie auch durch die Probe wieder in die Flüssigkeit propagiert hängt κ auch von den thermischen Eigenschaften der Probe und der Flüssigkeit ab. Es gilt:

$$\kappa \propto \exp(z_0 / L)$$

Gleichung 5.10

mit der thermischen Diffusionslänge $L = \sqrt{\frac{2K_T}{\rho C \omega}}$. K_T ist die thermische Leitfähigkeit, ρ die Dichte und C die Wärmekapazität. Eine Abschätzung mit den bekannten Werten für GaN und linear interpolierten Werten für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zeigt, daß $\kappa_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} \approx \kappa_{\text{GaN}}$ [Amb98].

Das PDS Absorptionssignal S_{HS} einer Heterostruktur auf einem nichtabsorbierendem Substrat läßt sich damit wie folgt beschreiben:

$$S_{\text{HS}} = \kappa_1 P_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} + \kappa_2 P_{\text{GaN}}$$

Gleichung 5.11

$P_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}$ ist die in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht absorbierte Pumpleistung, P_{GaN} die in der GaN Unterlage absorbierte Leistung. Wegen $\kappa_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} \approx \kappa_{\text{GaN}}$ gilt

$$S_{\text{HS}} = \kappa (P_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} + P_{\text{GaN}}).$$

Gleichung 5.12

Unter Berücksichtigung des Probenaufbaus (siehe Abbildung 5.1) kann der Absorptionskoeffizient der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Proben abgeleitet werden.

(I) Beitrag der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Schicht:

$$P_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} = P_0 \left(1 - R_{\text{Luft-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}\right) \left(1 - \exp^{-\alpha_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} d_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}}\right)$$

Gleichung 5.13

(II) Beitrag der GaN Schicht:

$$P_{\text{GaN}} = P_0 \left(1 - R_{\text{Luft-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}\right) \left(1 - \exp^{-\alpha_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}} d_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}}}\right) \left(1 - R_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N-GaN}}\right) \left(1 - \exp^{-\alpha_{\text{GaN}} d_{\text{GaN}}}\right)$$

Gleichung 5.14

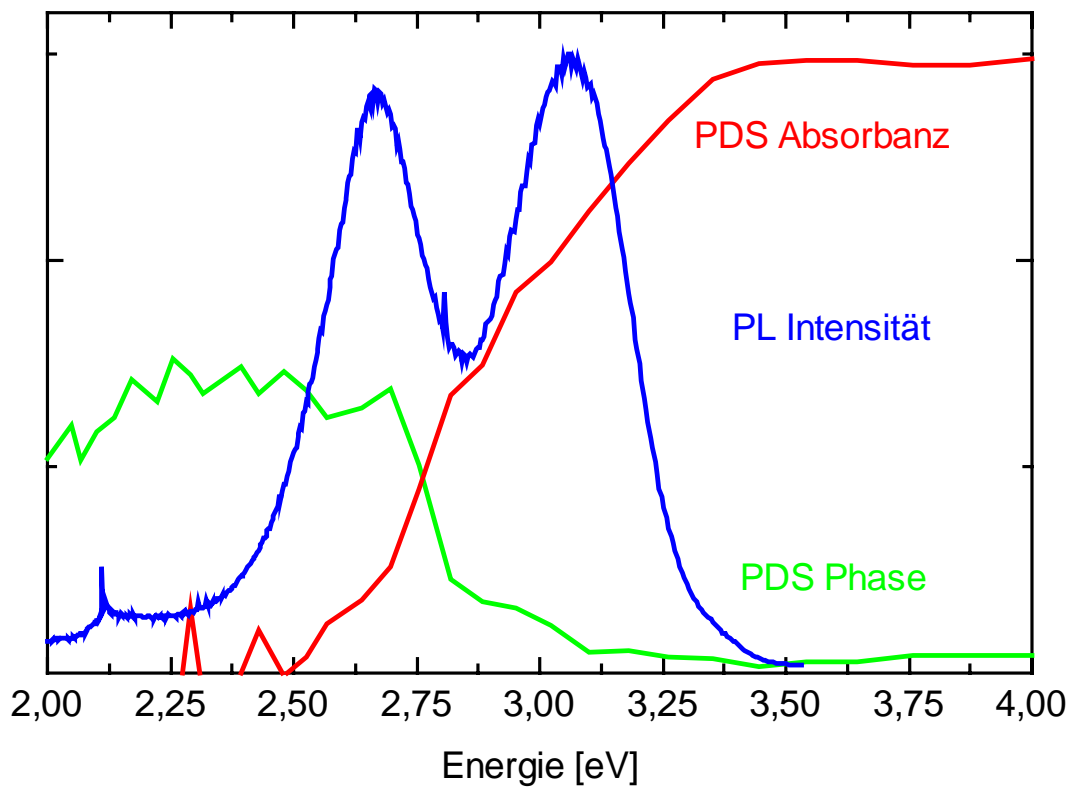


Abbildung 5.18: Vergleich der Raumtemperatur PL Messung mit dem PDS Signal (Absorbanz und Phase).

Zur Berechnung der absoluten Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{InGa}}\text{N}$ aus der experimentell gemessenen Absorbanz S_{HS} wurde die Methode von Freeman und Paul [Fre79] verwendet. Dabei wird das PDS Absorptionssignal mit einer UV/VIS Transmissionsmessung normiert. Für den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Absorptionskoeffizient an der Bandkante wurde $\alpha_{\text{InGa}}\text{N} \approx \alpha_{\text{GaN}} \approx 63000 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. α_{GaN} wurde aus Vergleichsmessungen an GaN Schichten bestimmt [Amb98].

Abbildung 5.18 zeigt im Vergleich die Raumtemperatur PL-Messung und die PDS Messung (Absorbanz und Phasenverschiebung) einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Probe aus der untersuchten Probenserie. Abbildung 5.19 zeigt die aus den PDS Messungen abgeleiteten Absorptionskurven der untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Probenserie. Die Schnittpunkte der eingezeichneten strichlierten Linie mit den Absorptionskurven markieren die Bandlückenenergien. Diese variieren zwischen 3,35eV (Probe #1) und 2,39eV (Probe #6).

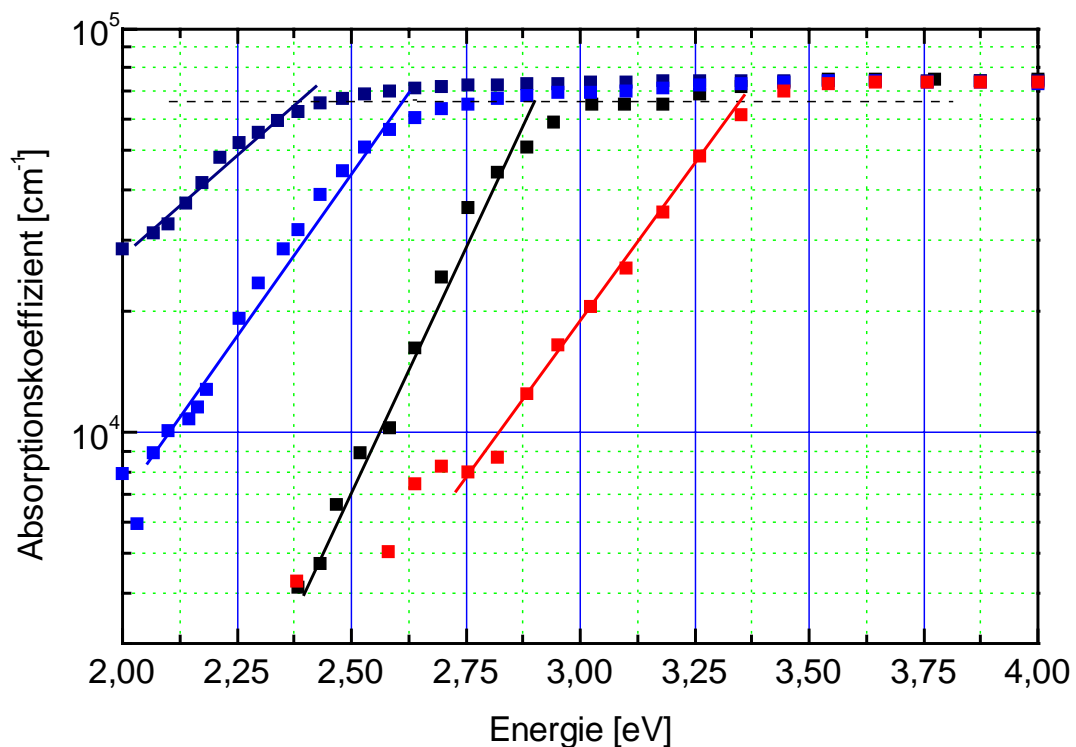


Abbildung 5.19: PDS Absorptionsmessungen an der untersuchten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Probenserie. Der In Gehalt variiert zwischen 3% (rote Kurve) und 26% (dunkelblaue Kurve). Die strichlierte Linie entspricht der Absorption an der Bandkante. Damit kann die Bandlückenenergie der Proben bestimmt werden.

Aus der Steigung der Absorptionskurven kann die “Urbach Energie” der jeweiligen Probe bestimmt werden. Diese wird von der Zustandsdichte in der Bandlücke bestimmt. Sie ist abhängig von der strukturellen Qualität und der Ladungsträgerkonzentration der Probe und daher ein Maß für die Güte der Probe.

Aus der halblogarithmischen Darstellung in Abbildung 5.19 folgt [Urb53]:

$$E_0 = \left[\frac{d(\ln \alpha)}{d(E)} \right]^{-1}$$

Gleichung 5.15

Abbildung 5.20 zeigt die so bestimmten Urbach Energien in Abhängigkeit vom In Gehalt der Proben. Mit Ausnahme der Probe mit dem geringsten In Gehalt x_{In} ist eine eindeutige Zunahme der Urbach Energie mit dem In Gehalt zu beobachten.

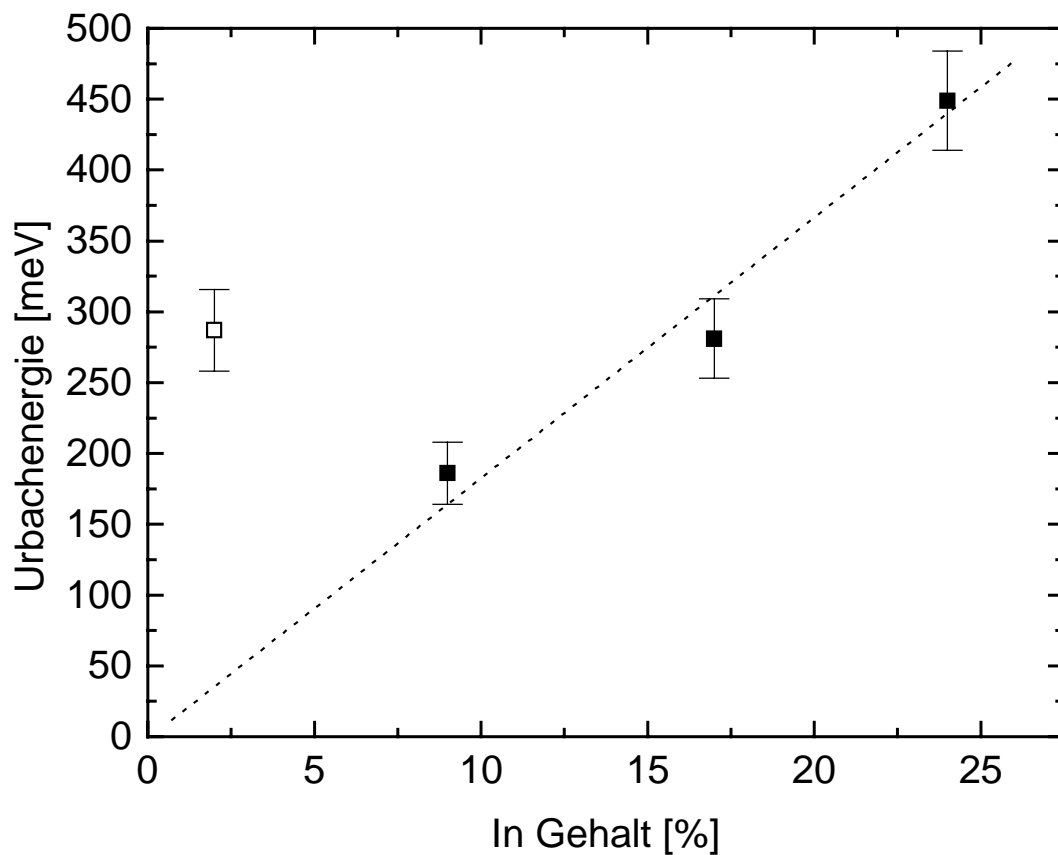


Abbildung 5.20: Aus den PDS Messungen abgeleitete Urbach Energien in Abhängigkeit vom In Gehalt.

Der Zeitunterschied zwischen der Bestrahlung der Heterostruktur mit dem Pumplicht der Hg Hochdrucklampe und der Ablenkung des HeNe Laserstrahles durch die Temperaturänderung im CCl_4 wird über einen Lock-In Verstärker als Phasenverschiebung gemessen. Diese ist abhängig von der Tiefe in der das Pumpsignal absorbiert wird. Aus den PDS Messungen ist

der Absorptionskoeffizient $\alpha(E)$ als Funktion der Energie bekannt (siehe Abbildung 5.19). Unter der Annahme, daß die bei der Energie E absorbierte Leistung über

$$P(E) \propto P_0(E) \exp^{-\alpha d}$$

Gleichung 5.16

gegeben ist, kann für jede Energie die Eindringtiefe $d_{50\%}$ bestimmt werden bei der nur mehr die Hälfte der ursprünglichen Leistung P_0 vorhanden ist.

Abbildung 5.21 zeigt dies exemplarisch für eine Probe der untersuchten Serie. Die schwarze Kurve ist die berechnete Eindringtiefe $d_{50\%}$, die rote Kurve ist die gemessene Phasenverschiebung. Für Energien $\leq 2,65\text{eV}$ ist die Absorption sehr gering. Das Pumplicht kann bis zu 700nm weit eindringen, bevor es nur mehr die Hälfte der ursprünglichen Leistung besitzt. Hier dominiert die Absorption durch freie Ladungsträger. Da die Heterostrukturen nur 600-700nm dick sind (siehe Abbildung 5.1), sind sie in diesem Energiebereich nahezu durchsichtig. Bei größeren Energien fällt die Eindringtiefe schnell ab. Es kommt zur Absorption an der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Bandlücke. Da die untersuchten Proben eine $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichtdicke $>200\text{nm}$ haben und $d_{50\%}=100\text{nm}$ wird die gesamte eingestrahlte Lichtleistung in dieser Schicht absorbiert. Ein weiterer Anstieg des Absorptionssignals und damit ein Rückgang der $d_{50\%}$ Tiefe im Energiebereich zwischen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Bandlücke und der GaN Bandlücke, wie es von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Quantentopfstrukturen berichtet wird [Amb97], ist daher kaum zu erkennen. Der Vergleich von PDS Phasensignal und berechneter $d_{50\%}$ Absorptionstiefe in Abbildung 5.21 zeigt, daß aus der PDS Phase auf den Ort der Absorption geschlossen werden kann. Eine absolute Eichung der PDS Phase in Absorptionstiefe ist nicht möglich, da abhängig vom Aufbau des Experiments bereits eine Phasenverschiebung stattfindet. Die gemessene Heterostruktur führt dann zu weiteren Phasensprüngen. Aus dem Vergleich der PDS Phase mit dem Probenaufbau kann jedoch eine Zuordnung von Absorptionsenergie zu absorbierender Schicht (innerhalb des Schichtpaketes) gemacht werden.

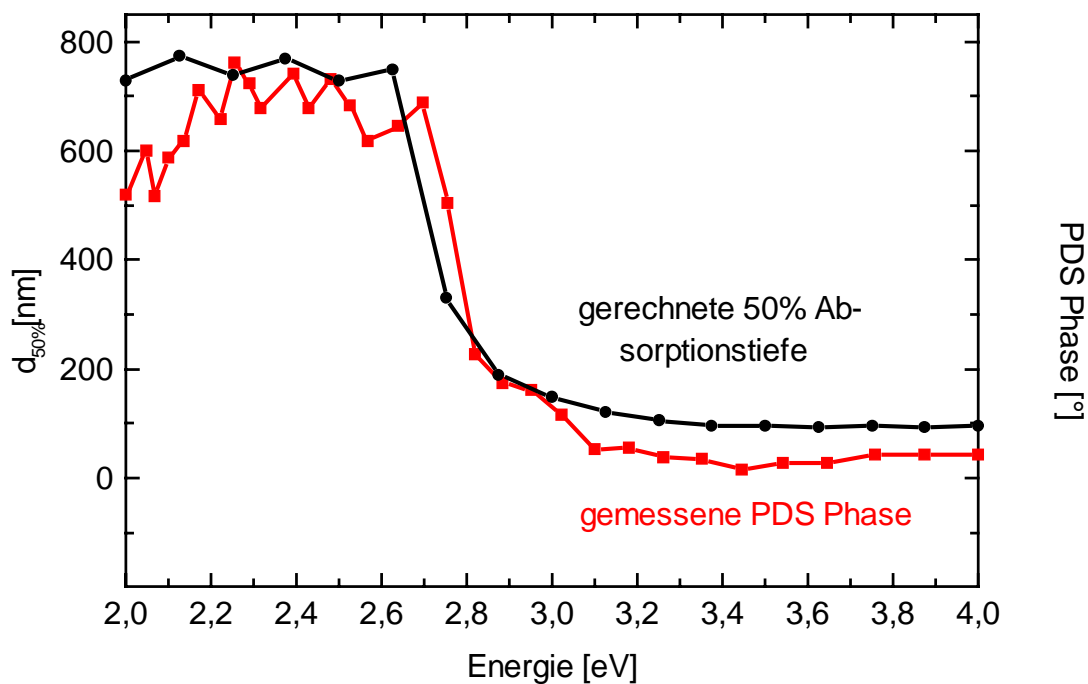


Abbildung 5.21: Vergleich des gemessenen Phasensignals der PDS Absorption und der berechneten 50% Eindringtiefe.

5.3.6 Photoreflektometrie

Bei Photoreflektometriemessungen wird bei Raumtemperatur am gleichen Probenort sowohl die Lumineszenz als auch die Reflexion gemessen. Damit ist die Lage der Lumineszenzlinie relativ zur Bandlücke eindeutig bestimmt, was die Identifizierung der Rekombination erleichtert. Diese Methode wurde bereits bei GaN erfolgreich benutzt, um die exzitonische Lumineszenz genauer zu untersuchen [Rie97a].

Die Reflexionsmessung ist eine einfache experimentelle Methode um Informationen über den Brechungsindex und die Bandstruktur des untersuchten Materials zu erhalten. Grundsätzlich gilt für den Zusammenhang zwischen Reflexion und Brechungsindex

$$R(\hbar\omega) = \left| \frac{n(\hbar\omega) - 1}{n(\hbar\omega) + 1} \right|^2$$

Gleichung 5.17

Der Brechungsindex $n(\hbar\omega)$ ist mit der dielektrischen Funktion $\epsilon(\hbar\omega)$ verknüpft. Für direkte Band-zu-Band Übergänge gilt dabei [Pan71]:

$$n(\hbar\omega) = \sqrt{\varepsilon(\hbar\omega)} = \frac{e^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{\alpha(\hbar\omega) c \hbar^2 m_e^*} \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

Gleichung 5.18

Abbildung 5.22 zeigt die am Fraunhofer Institut in Freiburg von Herrn Kunzer durchgeführten Photoreflektometriemessungen. Deutlich ist der Energieunterschied zwischen den Bandlücken und den zugehörigen Lumineszenzenenergien zu erkennen. Mit steigenden In Gehalt x_{In} steigt die Energiedifferenz von $\Delta E = 0,2\text{eV}$ ($x_{\text{In}} = 0,05$) auf $\Delta E = 0,32\text{eV}$ ($x_{\text{In}} = 0,1$) an. Dieses Phänomen wird im allgemeinen bei $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ beobachtet und als “Stokes” Verschiebung bezeichnet. Bei den hier untersuchten Proben verstärken die Bandlückenvariationen aufgrund der Legierungsfluktuationen die Verschiebung zusätzlich.

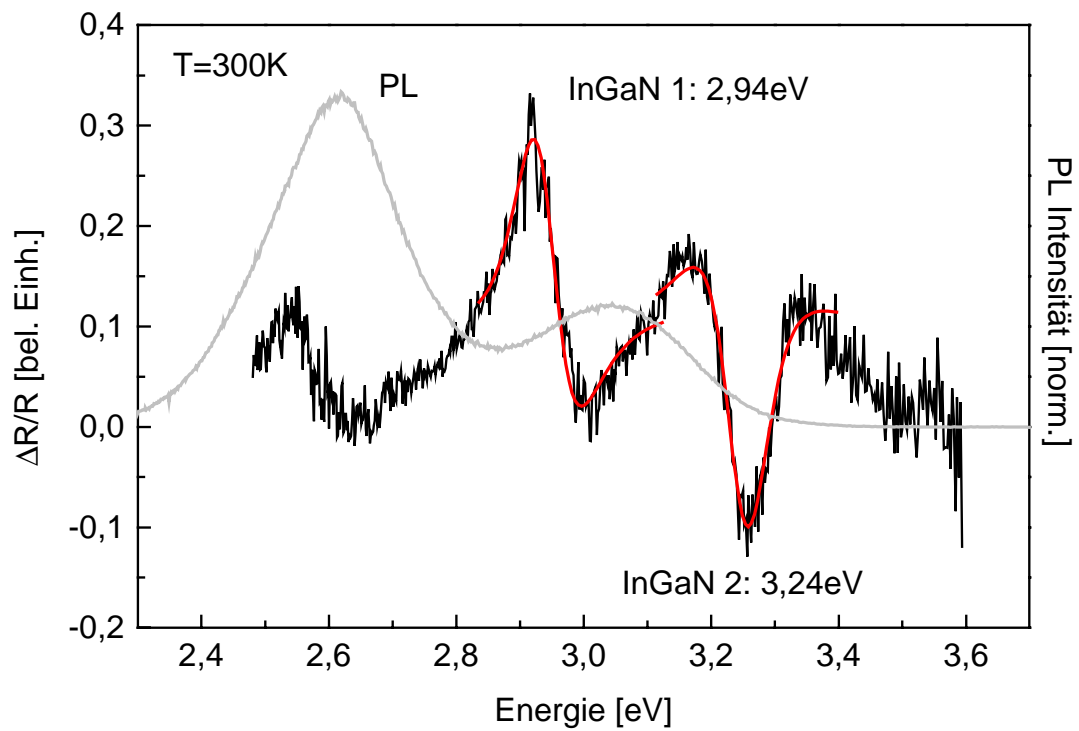


Abbildung 5.22: Vergleich von Reflexions- und Lumineszenzmessung bei Raumtemperatur.

5.4 Diskussion

Die Eigenschaften Si dotierter $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten mit einem In Gehalt x_{In} zwischen 3% und 52% wurden untersucht.

Aus dem Vergleich der Lumineszenzenergien mit dem In Gehalt x_{In} wurde der Bowing Parameter für die MBE gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben zu $b=3,8\pm0,2\text{eV}$ bestimmt. Dieser Wert passt zu den Ergebnissen anderer Gruppen, die für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Bowing Parameter von 3,5eV [Beh98], [Tak97] und kompositionsabhängig zwischen 3,0eV und 4,8eV bestimmt haben [Clu98].

Die große Schwankungsbreite dieser Werte beruht auf zwei Ursachen. Zum einen ist die genaue Bestimmung der Legierungskomposition mittels Röntgendiffraktometrie sehr schwierig. Insbesondere bei der Untersuchung inhomogener oder verspannter Schichten liegen erhebliche Ungenauigkeiten in der Kompositionsbestimmung. Jeder hierbei gemachte Fehler beeinflusst entsprechend den Bowing Parameter. Gerade bei dem Materialsystem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ muß aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Ga und In mit inhomogenem Schichtwachstum und Phasenseparation gerechnet werden [Ho96], [Mas98]. Dies beeinflusst entsprechend die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie und der Lumineszenzmessungen und damit den Wert des Bowing Parameters. Die zweite Ursache liegt in der Annahme eines für den gesamten Kompositionsbereichs konstanten Bowingparameters. Diese Modell gilt nur näherungsweise für ideale Schmelzen mit geringem In Anteil x_{In} und sehr hohen Abscheidetemperaturen bei denen eine Wechselwirkung zwischen den Ga- und den In-Atomen vernachlässigt werden kann. Wie Kalashnikov [Kal97] gezeigt hat muß jedoch bei einer korrekten Beschreibung der Bandlücke als Funktion des In Gehaltes x_{In} die Wachstumstemperatur berücksichtigt werden. Die typischen Abscheidetemperaturen des MBE Prozesses liegen im Bereich der materialspezifischen kritischen Temperatur T_{kritisch} von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Diese wurde mittels der Virtuellen Kristall Näherung zu $T_{\text{kritisch}}=680\text{K}$ für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ abgeleitet [Par55]. Das kompositionsabhängige Verhalten der Bandlücke ist dann bestimmt von der Wachstumstemperatur T_{Substrat} relativ zu T_{kritisch} . Je geringer die Abscheidetemperatur T_{Substrat} umso stärker fällt die Bandlücke mit zunehmendem In Gehalt x_{In} , was sich in einem scheinbar größerem Bowingparameter b äußert. Das erklärt auch die Streuung der zitierten Ergebnisse, da jede Gruppe mit einem eigenen Wachstumsprozeß arbeitet. Für MOCVD Prozeße mit typischen Wachstumstemperaturen $T_{\text{Epitaxie}}=1100^\circ$ und x_{In}

$\leq 0,25$ trifft die Beschreibung mit einem Bowing Parameter $b=1\text{eV}$ sehr gut zu. Der hier beschriebene MBE Prozeß arbeitet jedoch bei Temperaturen zwischen 580° und 700° also im Bereich der kritischen Temperatur T_{kritisch} für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Damit wird die Kompositionsabhängigkeit der Bandlücke besser über einen größeren Bowing Parameter $b=3,8\pm 0,2\text{eV}$ beschrieben.

Mit Kathodolumineszenzmessungen wurden die aufgrund des großen Bowing Parameters erwarteten lateralen Kompositionsschwankungen nachgewiesen. Die typische Ausdehnung dieser $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Inseln mit unterschiedlichem In Gehalt x_{In} liegt bei 200-300nm und ist vergleichbar zur Größe der versetzungsfreien GaN Kristallite (siehe auch Kapitel 3). Die Gitterverzerrung durch den Einbau der In Atome wird scheinbar bevorzugt an Gitterversetzungen durch Inselbildung mit bestimmten Mischungsverhältnissen abgebaut. Hiramatsu et al [Hir97] bezeichnen diesen strukturellen Defekt als den sogenannten Y-Defekt. Die Morphologie der unterliegenden GaN Schicht bestimmt die Morphologie der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht. Korngrenzen und Versetzungen in der GaN Schicht wachsen weiter in die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht. Dies führt zu dem in Abbildung 5.23 skizzierten schematischem Diagramm des GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Kristalls.

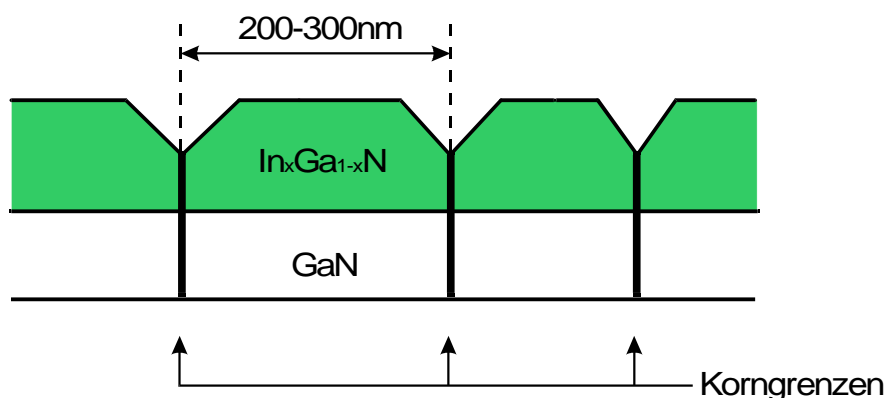


Abbildung 5.23: Schematische Darstellung des $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Wachstums auf einer GaN Schicht (aus [Hir97]).

Außerdem ergaben die KL Messungen, daß die beiden unterschiedlichen In Gehalte der “dicken” Schichten ($d \geq 200\text{nm}$) die sowohl in Lumineszenz als auch in XRD beobachtet werden auch von unterschiedlichen Orten der Probenoberfläche stammen. Ob diese Inhomogenität der dicken $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten nur in der Wachstumsebene vorliegt, oder auch in die Tiefe geht konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Allerdings kann durch eine

reduzierte Probendicke erreicht werden, daß nur mehr ein definierter In Gehalt x_{In} in die Proben eingebaut wird. Das legt die Vermutung nahe, daß sich an der $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Grenzfläche zunächst Inseln mit einem lokal höheren In Gehalt x_{In} bilden, deren Morphologie durch die GaN Unterlage und die unterschiedlichen Gitterkonstanten von GaN und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ bestimmt wird. Im weiteren Verlauf der Abscheidung stellt sich dann über die gesamte Oberfläche ein geringerer homogener In Gehalt x_{In} ein. Diese Abnahme des In Gehalts x_{In} von der $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Grenzfläche hin zur Probenoberfläche konnte in SIMS Messungen beobachtet werden. Faßt man das Ergebnis des großen Bowing Parameters, sowie der Kathodolumineszenz- und SIMS Untersuchungen zusammen, so deutet dies auf inhomogenes Schichtwachstum in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ hin, mit makroskopischen Legierungsfluktuationen von ca. 5% des jeweils eingestellten In Gehalts x_{In} .

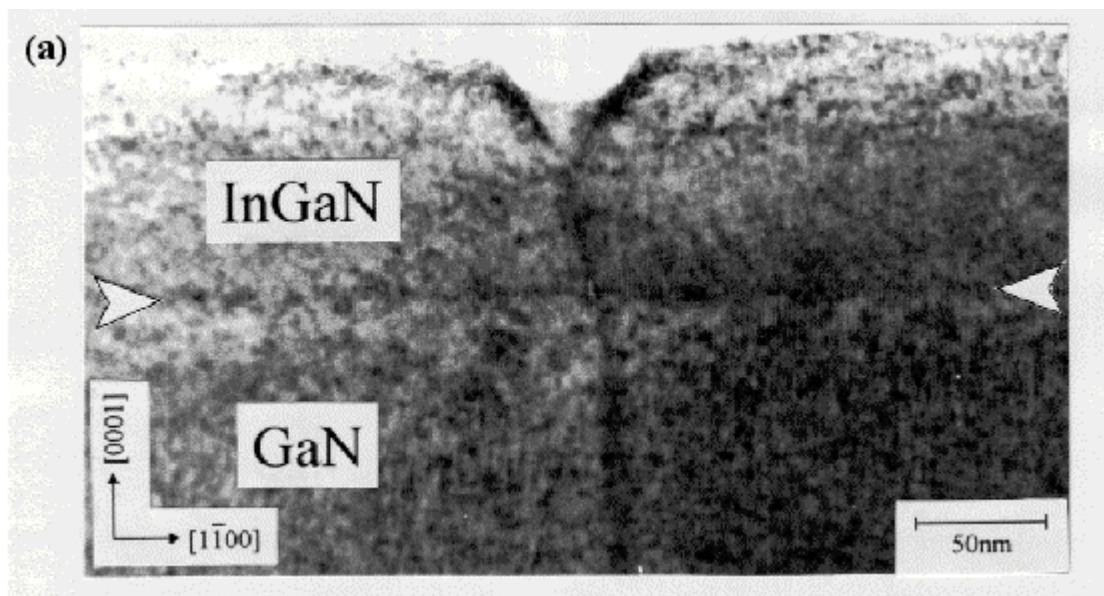


Abbildung 5.24: TEM Aufnahme des Y-Defekts einer $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Heterostruktur (aus [Hir97]).

Neben den makroskopischen Legierungsfluktuationen sind die hohen Ladungsträgerdichten typisch für die in diesem Kapitel untersuchten Proben. Die Ursachen liegen in der Si Dotierung während der Epitaxie und in der Modulationsdotierung durch die GaN Schicht.

Die Lumineszenzeigenschaften der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Proben werden durch die hohe Ladungsträgerdichte und die Legierungsfluktuationen (makroskopisch und mikroskopisch) bestimmt. Abbildung 5.25 zeigt ein schematisches Modell der beobachteten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Lumineszenz.

Es handelt sich bei Raumtemperatur um Band-Band Übergänge aus Bereichen mit unterschiedlichen In Gehalten x_{In} . Lumineszenz freier oder an Störstellen gebundener Exzitonen kann aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration ausgeschlossen werden. Abhängig von der Temperatur und der Anregungsleistung rekombinieren die Ladungen aus vielen Potentialmulden, die zu unterschiedlichen In Gehalten x_{In} gehören. Das Maximum der Lumineszenzenergie ist daher durch die Verteilung der Bandfluktuationen gegeben. Die Lumineszenzhalbwertsbreite wird durch die bereits beschriebenen makroskopischen Legierungsfluktuationen und durch mikroskopische Legierungsfluktuationen aufgrund der statistischen Verteilung der In Atome im Kristallgitter bestimmt. Durch die Variation der Temperatur oder der Anregungsleistung kommt es zur Umverteilung in den Potentialmulden wie es im rechten Teil von Abbildung 5.25 angedeutet ist. Damit ändert sich die Energie des Lumineszenzsignals, die Intensität und die Halbwertsbreite.

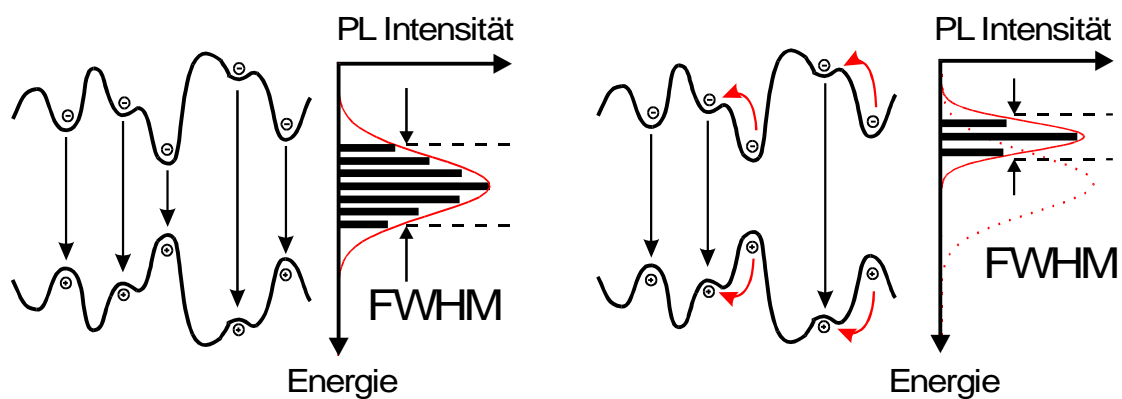


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Lumineszenz.

6 Undotierte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten

Neben den Si dotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten aus Kapitel 5 wurden auch nominell undotierte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten untersucht. Mit temperatur- und leistungsabhängigen Lumineszenzmessungen wurden die grundlegenden optischen Eigenschaften bestimmt. Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen und Photoreflektometriemessungen bestätigten die Ergebnisse. Diese Experimente wurden sowohl für stöchiometrisch gewachsene Proben mit $\text{III/V}=1$ durchgeführt, als auch für nicht-stöchiometrische Proben. Damit wurde der Einfluß des III/V Verhältnisses auf die optischen Eigenschaften untersucht.

Der Schichtaufbau der undotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben ist vergleichbar zu dem der dotierten Proben aus Kapitel 5. Auf die 400nm dicke GaN Schicht wurde die nominell undotierte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht abgeschieden. Die Schichtdicke beträgt allerdings nur 20-80nm, um die in Kapitel 5 beschriebene Entmischung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht in Bereiche mit zwei unterschiedlichen In Gehalten x_{In} zu vermeiden. Auf die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht wurde schließlich eine ca. 100nm dicke GaN Deckschicht aufgewachsen, um eine mögliche $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Dekomposition nach der Epitaxie in der MBE Kammer zu vermeiden. Eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus Reflexionsmessungen an der Probenoberfläche wie bei den Si dotierten Proben war daher nicht möglich.

6.1 Stöchiometrische $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben

Abbildung 6.1 zeigt das Raumtemperatur Lumineszenzspektrum einer typischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Probe, die bei stöchiometrischen Bedingungen ($\text{III/V}=1$) mit 80nm Schichtdicke abgeschieden wurde. Eindeutig ist die GaN D^0X Lumineszenz bei 3,41eV zu erkennen. Dieses Signal stammt von der GaN Deckschicht. Außerdem beobachtet man die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz, die sich aus dem Signal (1) bei 2,69eV und einer niederenergetischen Schulter (2) bei etwa 2,37eV zusammensetzt, wie der mit zwei Gaußkurven angepasste Kurvenverlauf (grün) zeigt. Aus den Lumineszenzenergien werden mit Hilfe des in Kapitel 5 bestimmten Bowing Parameters die In Gehalte zu $x_{\text{In}1}=0,17$ und $x_{\text{In}2}=0,25$ abgelesen.

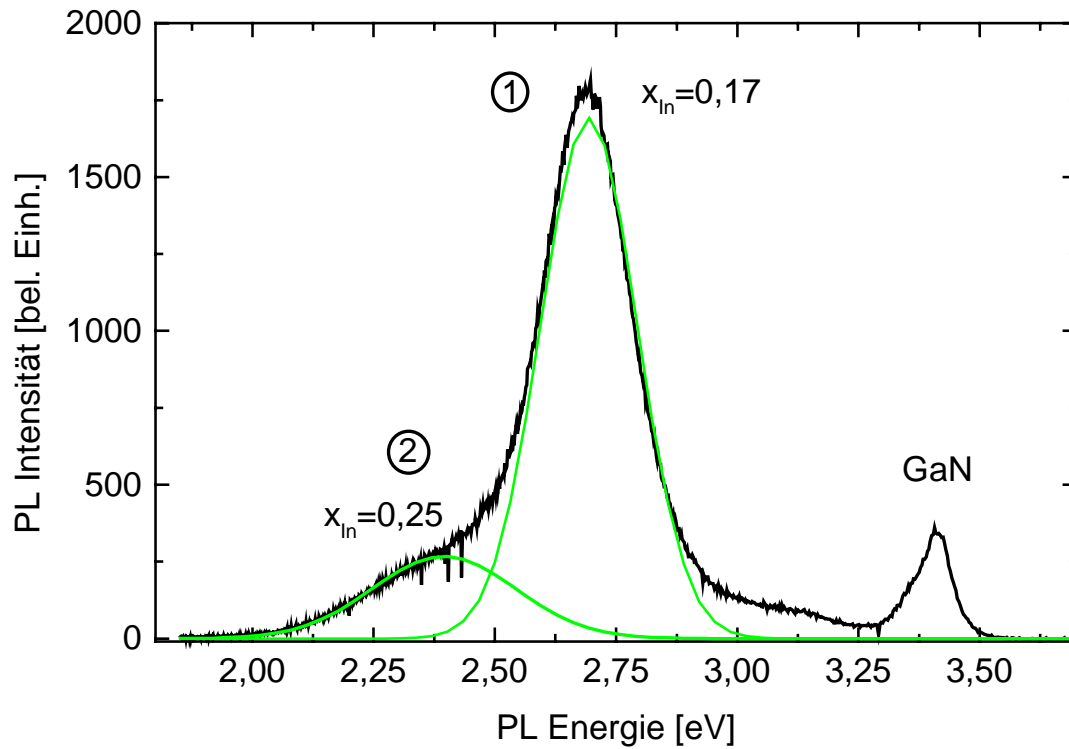


Abbildung 6.1: Raumtemperatur PL Spektrum einer typischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Probe. Die grünen Kurven zeigen zwei Gaußkurven als Anpassung des gemessenen PL Spektrums.

6.1.1 Temperaturabhängige PL Untersuchungen

Das temperaturabhängige Verhalten der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz wird im folgenden beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Die Auswertung basiert auf dem gleichen Modell wie bei den Si dotierten Proben in Kapitel 5. Für die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz (1) aus Abbildung 6.1 ergibt sich:

$$E_{11} = 0,4 \pm 0,03 \text{ meV}$$

$$E_{12} = 31,4 \pm 5 \text{ meV}$$

Für die thermische Aktivierung der niederenergetischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz (2) ergibt sich:

$$E_{21} = 1,3 \pm 0,3 \text{ meV}$$

$$E_{22} = 29,3 \pm 4 \text{ meV}$$

Die Aktivierungsenergien E_{x1} der beiden Signale unterscheiden sich, während die Aktivierungsenergien E_{x2} im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind.

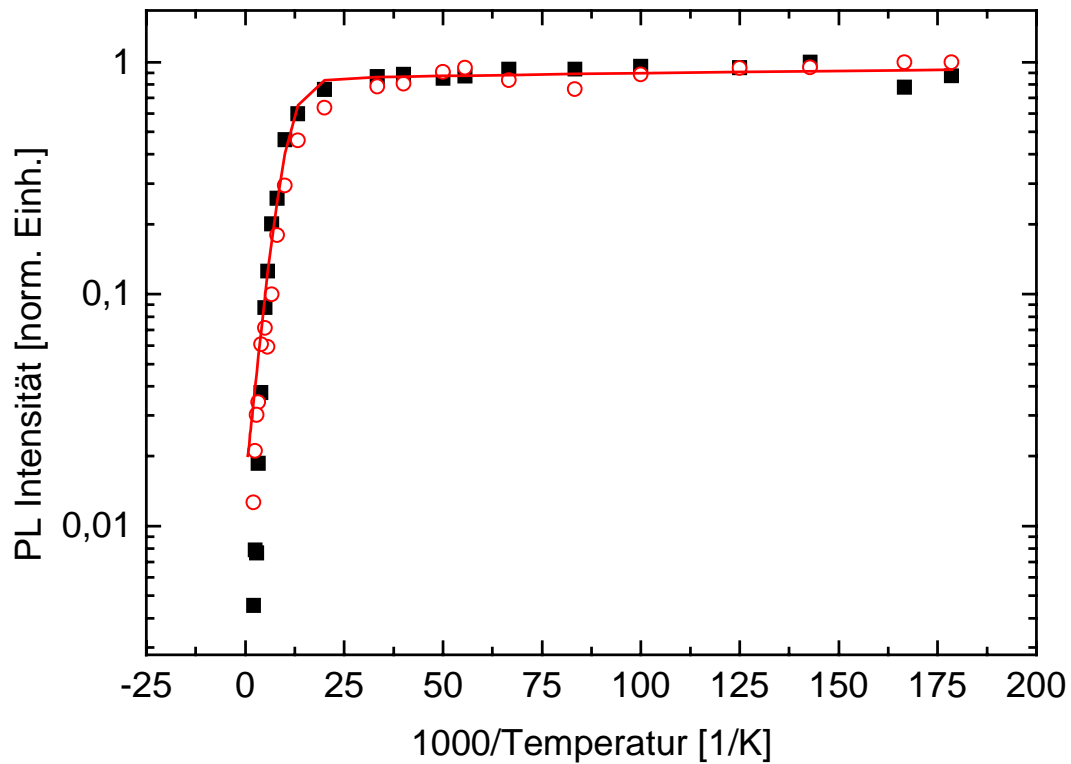
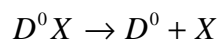


Abbildung 6.2: Arrheniusdarstellung der Intensitätsabnahme der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz (1) (schwarze Quadrate) und der niederenergetischen Schulter (2) (rote Kreise).

E_{11} und E_{21} können als Lokalisierungsenergie des Exzitons an einen flachen Donator interpretiert werden. Für die Lumineszenz gilt dann



Aus der empirischen Regel nach Haynes [Hay60] ergeben sich damit folgende Donatorbindungsenergien:

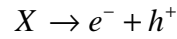
$$E_{D1} \approx 13 \pm 3 \text{ meV für } x_{\text{In}} = 0,17$$

$$E_{D2} \approx 4 \pm 0,3 \text{ meV für } x_{\text{In}} = 0,25.$$

Dies deutet auf eine abnehmende Donatorbindungstiefe mit steigendem In Gehalt x_{In} hin, wie es für flache wasserstoffähnliche Störstellen erwartet wird. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem wie es bei AlGa_{1-x}N beobachtet wird [Ste99]. Bei diesen Werten muß jedoch berücksichtigt werden, daß es aufgrund der Ladungsträgerdichten zu Abschirmungseffekten kommen kann die die Bindungstiefe reduzieren. Die tatsächlichen Donatorbindungsenergien können also tiefer liegen.

Die Energien E_{12} und E_{22} können auf mehrere Weisen interpretiert werden:

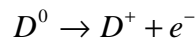
1. Es handelt sich um die Bindungsenergie der freien Exzitonen in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.



Im Bereich geringer In Gehalte x_{In} wird eine Übereinstimmung der Exzitonenbindungsenergien von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ und GaN erwartet, da sich die effektiven Massen und die relativen Dielektrizitätskonstanten kaum unterscheiden. Die experimentell bestimmten Energien $E_{12} = 31,4 \pm 5 \text{ meV}$ und $E_{22} = 29,3 \pm 4 \text{ meV}$ sind vergleichbar zur Exzitonenbindungsenergie in GaN wie sie von Volm et al bestimmt wurde [Vol96].

2. Es handelt sich um die thermische Aktivierung der freien Exzitonen aus Bandfluktuationen aufgrund der Kompositionsschwankungen. Aus den Aktivierungsenergien von ca. 30 meV und dem Bowing Parameter $b = 3,8 \pm 0,2 \text{ eV}$ für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ergibt sich für beide PL Signale eine Fluktuation im In Gehalt x_{In} von ca. 1% absolut. Diese Variation ist in guter Übereinstimmung mit den in Kapitel 5 bestimmten Werten für die Si dotierten Proben dieses MBE Prozesses.

3. Schließlich können E_{12} und E_{22} noch die Ionisierungsenergie des Donators zeigen an den die Exzitonen bei tiefen Temperaturen gebunden sind.



Für den O Donator in GaN wurde die Energie des Grundzustands bei $33 \pm 0,5 \text{ meV}$ gefunden [Alt95], [Mey95]. In $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ erwartet man mit steigendem In Gehalt x_{In} für diese wasserstoffähnliche flache Störstelle eine Abnahme der Bindungsenergie. Genau dies wird für die untersuchte Probe beobachtet. Die Aktivierungsenergie $E_{12} = 31,4 \pm 5 \text{ meV}$ wird den Probenbereichen mit $x_{\text{In}} = 0,17$ zugeordnet. Die Aktivierungsenergie $E_{22} = 29,3 \pm 4 \text{ meV}$ ist geringer, da sie die Lumineszenz der Bereiche mit höherem In Gehalt $x_{\text{In}} = 0,25$ beschreibt.

Die Änderung der Lumineszenzenergien 1,2 mit steigender Probentemperatur ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Zunächst nehmen beide Signale mit steigender Temperatur ab. Die Steigungen sind vergleichbar mit denen der Si dotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben und passen zur Variation der GaN Bandlücke für das höherenergetische Signal 1 bzw. der InN Bandlücke für das niederenergetische Signal 2. Ab etwa 175 K steigt die Lumineszenzenergie beider Signale wieder um etwa 50 meV an. Wie es auch bei den Si dotierten Proben beobachtet wurde findet jetzt eine Umverteilung in die Bereiche mit geringeren In Gehalten x_{In} statt.

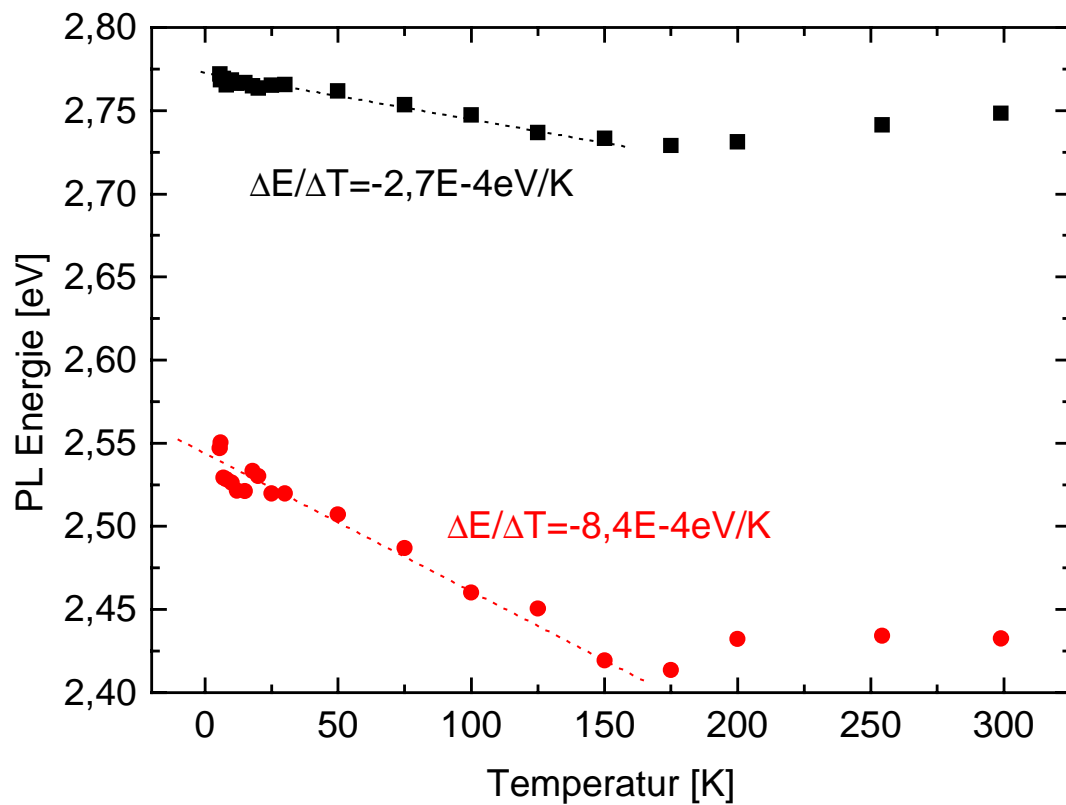


Abbildung 6.3: Variation der Lumineszenzenergien 1 (schwarz) und 2 (rot) mit steigender Temperatur.

Abbildung 6.4 zeigt das temperaturabhängige Verhalten der Halbwertsbreite des Lumineszenzsignals 1. Wie bei der Variation der Lumineszenzenergie können auch hier wieder zwei charakteristische Temperaturbereiche unterschieden werden. Im Bereich zwischen 10K und 150K wird die temperaturabhängige Zunahme der Lumineszenzhalbwertsbreite sehr gut durch die Elektron-Phonon Wechselwirkung [Lau87], [Log86] zwischen den an der Lumineszenz beteiligten Exzitonen und dem LO Phonon beschrieben (rote strichlierte Linie). Im Temperaturbereich ab 150K findet die Umverteilung in die Gebiete mit geringerem In Gehalt statt, genau so wie es auch bei den dotierten Proben beschrieben wurde. Die Halbwertsbreite ist jetzt die Überlagerung aus der temperaturabhängigen Zunahme wegen der Phononwechselwirkung und der kompositionsabhängigen Abnahme aufgrund der Umverteilung in Bereiche mit geringerem In Gehalt.

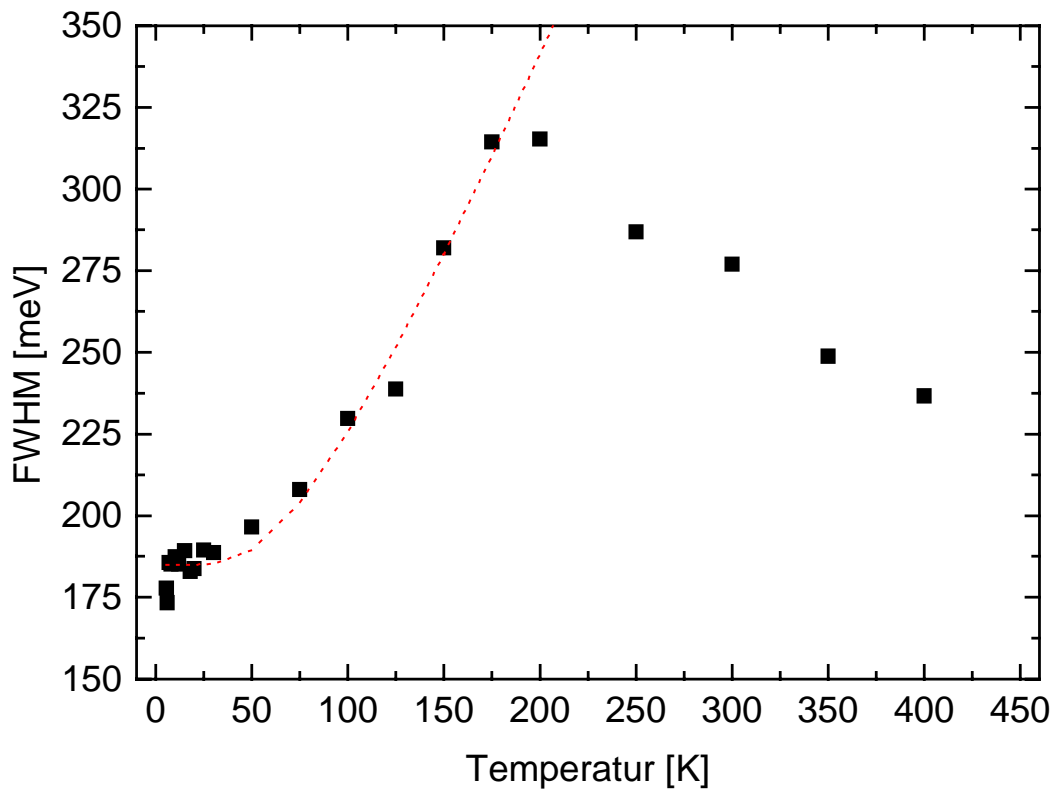


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzhalbwersbreite. Die rot gepunktete Linie ist das Ergebnis einer Modellrechnung zur Variation der Halbwertsbreite aufgrund der Fröhlich Wechselwirkung zwischen Exziton und Phonon.

6.1.2 Zeitaufgelöste PL Messungen

Die Untersuchung des dynamischen Verhaltens der PL Signale bei verschiedenen Temperaturen gibt weitere Hinweise auf den exzitonischen Charakter der Lumineszenz. Abbildung 6.5 zeigt die Abklingzeiten der beiden Lumineszenzsignale 1,2 bei unterschiedlichen Probertemperaturen zwischen 4K und 200K. Die gemessenen Zeiten liegen für alle Probertemperaturen zwischen 15ps und 42ps. Für beide Signale, also auch für beide In Gehalte der Probe, nimmt die typische Abklingzeit mit steigender Probertemperatur ab. Dies ist der Übergang vom gebundenen Exziton zum freien Exziton, wie es auch in den cw PL Messungen beobachtet wird.

Alle beschriebenen Experimente zeigen, daß es sich bei der Lumineszenz der undotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben mit einer Schichtdicke $\geq 80\text{nm}$ um exzitonische Lumineszenz handelt. Die Rekombination findet dabei entweder über freie oder über gebundene Exzitonen statt.

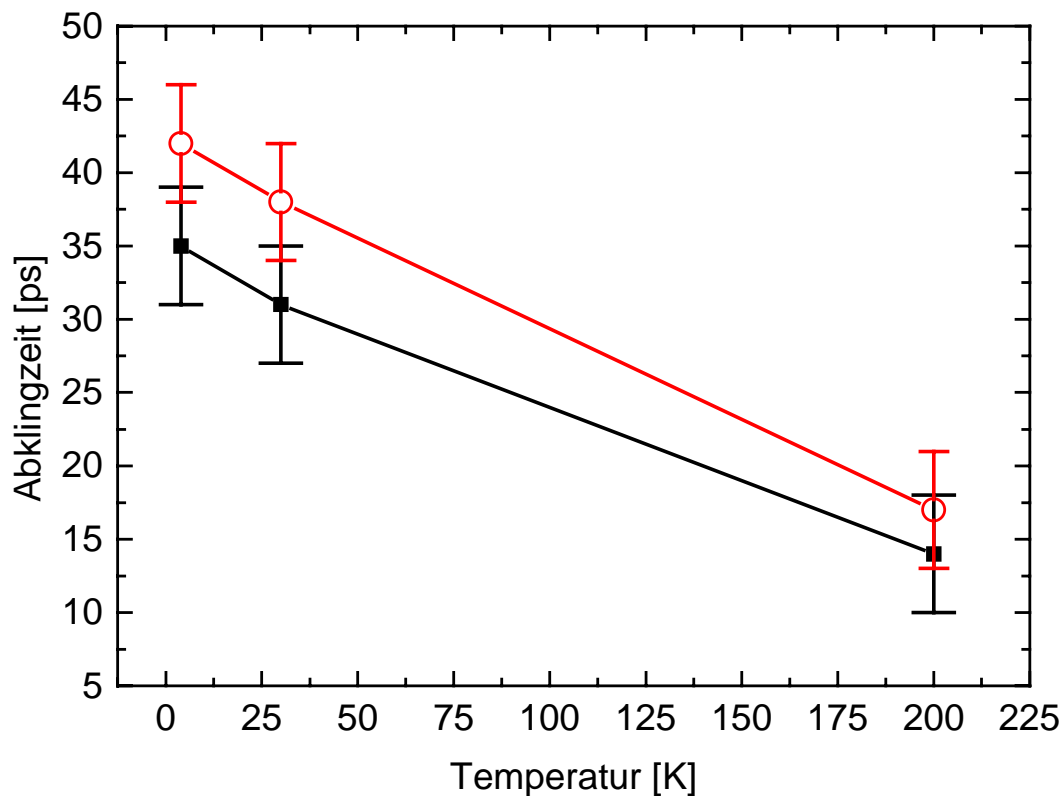


Abbildung 6.5: Lumineszenzabklingzeiten der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz 1 (schwarz) und 2 (rot) bei unterschiedlichen Probertemperaturen.

6.2 Einfluß des III/V Verhältnisses auf die optischen Eigenschaften

Die Beschreibung des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses in Kapitel 4 zeigte, daß neben der Substrattemperatur T_{Substrat} das III/V Verhältnis der angebotenen Materialflüsse einen starken Einfluß auf den resultierenden In Gehalt x_{In} der Proben hat. Der Einfluß auf die Lumineszenzeigenschaften wird im folgenden beschrieben.

Um vergleichbare Prozessbedingungen bei der Epitaxie für die unterschiedlichen Proben zu gewährleisten wurde die Probe ohne Rotation des Substrates abgeschieden. Aufgrund der Geometrie der MBE-Kammer und der Anordnung der N-, Ga- und In-Quellen gibt es dann auf dem 2“ Wafer Bereiche mit unterschiedlichen III/V Verhältnissen bei gleicher Substrattemperatur T_{Substrat} . Eine exakte quantitative Angabe des III/V Verhältnisses in den einzelnen Bereichen des Wafers ist damit allerdings nicht möglich. Ebenso ist das Verhältnis $\Phi_{\text{Ga}}/\Phi_{\text{In}}$ nicht exakt bestimmt. In der Wafermitte gilt jedoch $\text{III/V}=1$ aufgrund der Überlappung der eingestellten Materialflüsse. Um die Gitterverzerrung an der Grenzfläche

$\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ abzuschwächen wurde vor der eigentlichen $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ Schicht eine ca. 4nm dünne $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht mit reduziertem In Gehalt $x_{\text{In}}=0,08$ abgeschieden. Abbildung 6.6 zeigt die Lumineszenzspektren dreier Proben die aus unterschiedlichen Bereichen des Wafers stammen. Probe #1 ist aus dem Bereich mit Gruppe III Überschuß, Probe #2 aus dem Bereich stöchiometrischen Wachstums und Probe #3 aus dem Bereich mit Gruppe V Überschuß. Es zeigt sich, daß die optischen Eigenschaften sehr stark vom Probenort und damit vom III/V Verhältnis abhängig sind. XRD Messungen an den untersuchten Probenstücken ergaben im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Proben #2, #3 keine Unterschiede im Maximum des In Gehalts $x_{\text{In}} \approx 0,16$. Damit erwartet man eine $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenzenergie von ca. 2,7eV. Für die Probe #1 ließ sich mit XRD kein In Gehalt bestimmen. Die 4nm dünne $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht konnte in XRD wegen der geringen Schichtdicke ebenfalls nicht vermessen werden. Die Lumineszenzenergie für $x_{\text{In}}=0,08$ liegt bei ca. 3eV und ist aufgrund der geringen Schichtdicke immer sehr schwach in der Intensität.

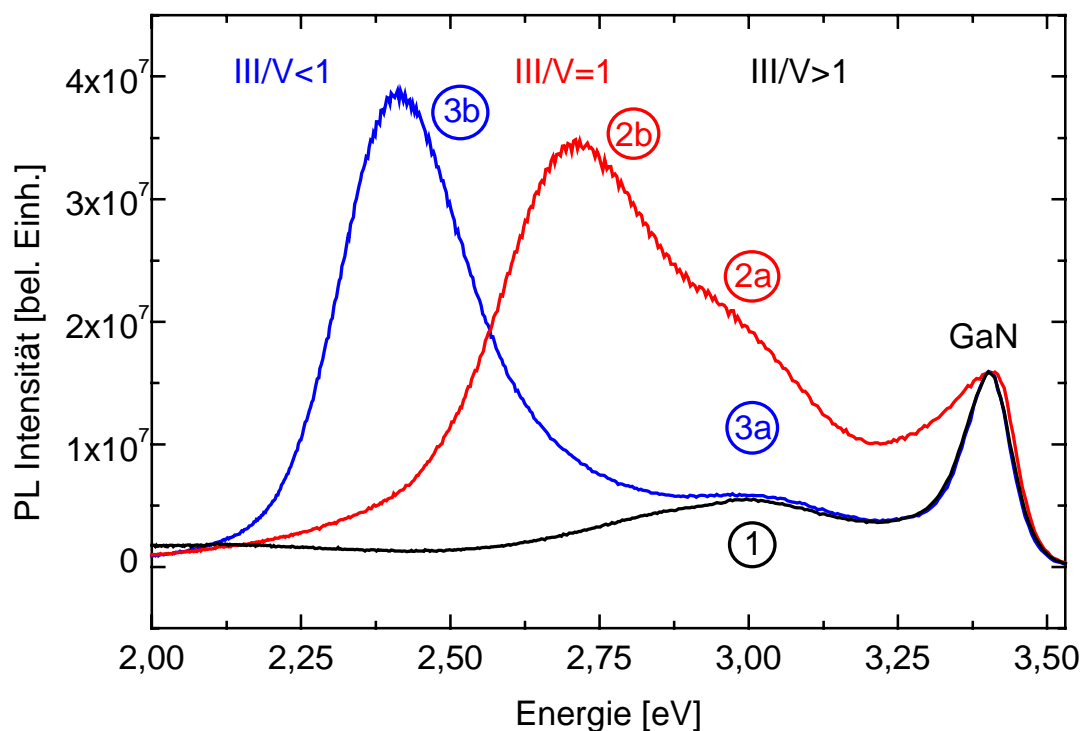


Abbildung 6.6: Raumtemperatur PL Spektren undotierter $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben bei unterschiedlichen III/V Verhältnissen. Die PL Spektren sind auf die Intensität der GaN D^0X Lumineszenz normiert.

Die PL Spektren der drei Proben in Abbildung 6.6 sind auf die Intensität der GaN D^0X Rekombination normiert. Damit ist ein qualitativer Vergleich der Lumineszenzintensität der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Proben möglich.

Die schwarze Kurve zeigt das Lumineszenzspektrum für großen Gruppe III-Überschuß. Diese Probe zeigte die geringste Lumineszenzintensität und vor allem nur das Signal der 4nm dünnen vorgeschalteten $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ Schicht. Die eigentliche $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ Schicht kann in der Lumineszenz nicht beobachtet werden. Die Untersuchungen des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Prozesses in Kapitel 4 zeigten, daß für diese Wachstumsbedingungen bevorzugt Ga vor In eingebaut wird. Für den angepeilten In Gehalt $x_{\text{In}}=0,16$ reichte an dieser Stelle des Wafers der angebotene Stickstofffluß nicht aus. Daher wurde auch keine $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ Schicht abgeschieden und somit kann auch kein XRD oder PL Signal beobachtet werden.

Mit zunehmendem N-Angebot wird das III/V Verhältnis kleiner, die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz verschiebt zu tieferen Energien und wird stärker in der Intensität. Die rote Kurve zeigt das Lumineszenzspektrum der stöchiometrisch gewachsenen Probe #2. Das Spektrum besteht nun aus zwei einzelnen Signalen 2a und 2b. Das Signal 2a fällt mit dem Signal 1 der ersten Probe zusammen und ist auch vergleichbar in der Lumineszenzintensität. Hierbei handelt es sich wieder um das PL Signal der 4nm dünnen $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$ Schicht. Das Signal 2b liegt bei 2,73eV und gehört also zu der $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ Schicht. Diese Signal dominiert das gesamte Lumineszenzspektrum.

Mit weiter steigendem N-Angebot verschieben sich die Wachstumsbedingungen in den Bereich des Gruppe V-reichen Wachstums ($\text{III/V}<1$). Das Lumineszenzspektrum von Probe #3 besteht weiter aus zwei Einzelsignalen 3a, 3b. Die Lumineszenzenergie 3a fällt wieder mit den Signalen 2a und 1 zusammen und zeigt auch eine vergleichbare Intensität. Das Signal 3b liegt jedoch bei noch tieferen Energien als das Signal 2b und hat die stärkste Lumineszenzintensität der drei Probenstücke.

6.2.1 Temperaturabhängige PL Messungen

Um genauere Aussagen über die zugrunde liegenden optischen Eigenschaften machen zu können wurde eine vergleichbare Probenserie bei unterschiedlichen Probertemperaturen und Anregungsleistungen untersucht. Außerdem wurden die Lumineszenzabklingzeiten in Abhängigkeit der Wachstumsparameter bestimmt und Photoreflektometriemessungen durchgeführt. Da die Schichtdicken mit 20nm zu gering für XRD Messungen sind wurde der In Gehalt aus den PL Messungen zu $x_{\text{In}}=0,21$ bestimmt.

Die folgenden Abbildungen zeigen das temperaturabhängige Verhalten der Lumineszenzenergie, -halbwertsbreite und –intensität. Die Abnahme der Lumineszenzenergie mit steigender Temperatur ist für alle Wachstumsbedingungen und Lumineszenzsignale im

Bereich der Bandlückenvariation von GaN ($-6 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ [Str92]) bzw. InN ($-1,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ [Str92]) (siehe Abbildung 6.7).

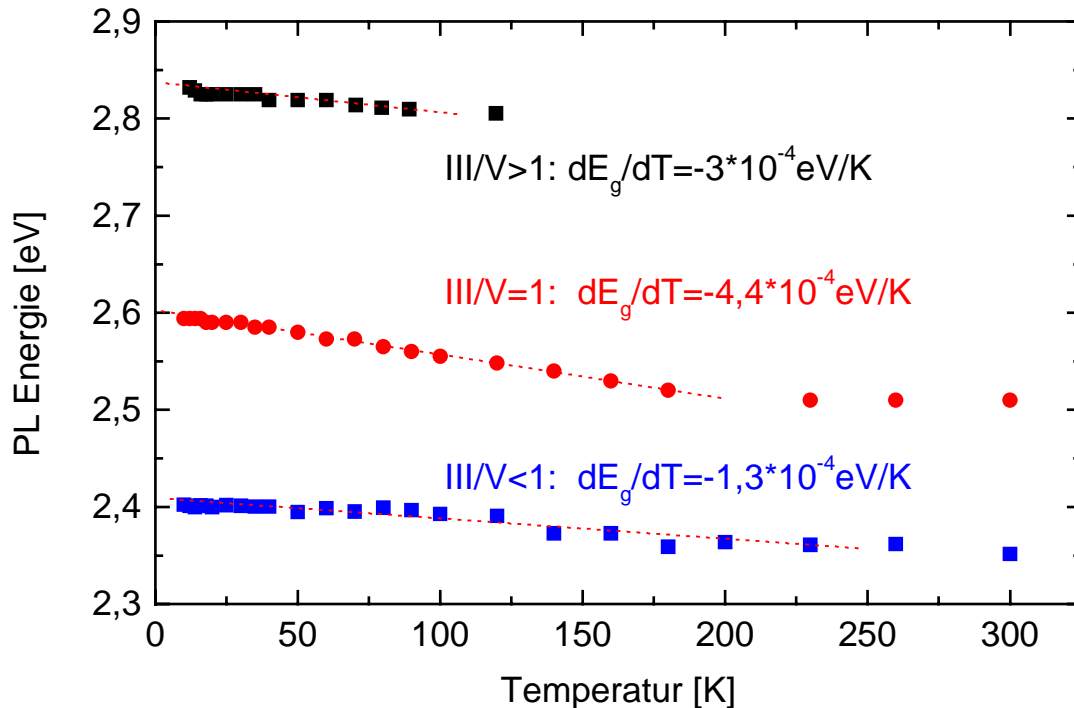


Abbildung 6.7: Variation der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenzenergie als Funktion der Probentemperatur bei unterschiedlichen III/V Verhältnissen.

Für die Proben mit einem III/V Verhältnis ≥ 1 ist die Variation der Lumineszenzenergie sehr ähnlich zur Bandlückenvariation von GaN. Die Lumineszenz dieser Proben wird demnach vor allem durch das GaN Untergitter bestimmt. Dies zeigt sich auch an den höheren Lumineszenzenergien. Zumindest für die Probe mit $\text{III/V} > 1$ ist das verständlich, da unter diesen Wachstumsbedingungen bevorzugt GaN Bindungen aufgebaut werden. Für die Probe mit $\text{III/V} < 1$ ist die temperaturabhängige Abnahme der Lumineszenzenergie vergleichbar zur temperaturabhängigen Abnahme der InN Bandlücke. Die Lumineszenz dieser Probe ist also durch das InN Untergitter bestimmt. Die Ursache hierfür können Kompositionsfluktuationen sein, die mit dem N-Angebot verstärkt auftreten. Es können sich dann Bereiche mit sehr hohen In Gehalten und solche mit geringen In Gehalten in der Probe befinden. In diesem Fall wird die Lumineszenz vor allem durch die Bereiche mit geringer Bandlücke also hohem In Anteil bestimmt und verhält sich daher ähnlicher zu InN als zu GaN. Die Lumineszenz dieser Probe liegt daher auch bei geringeren Energien, da die Rekombination vor allem aus Bereichen mit großem In Gehalt kommt. Ab einer Probentemperatur $\geq 175\text{K}$ ist eine leichte Zunahme der PL-Energie zu beobachten, wie es auch für die Si dotierten Proben beschrieben

wurde. Diese Verschiebung ist wieder auf die Umverteilung in Bereiche mit grösserer Bandlücke (geringerer In Gehalt) zurückzuführen. Die Lumineszenz der Gruppe III-reichen Probe konnte aufgrund der geringen Intensität nur bis etwa 130K beobachtet werden. Prinzipiell wird auch für diese Proben eine Umverteilung in Bereiche mit geringerem In Gehalt erwartet. Allerdings werden die Kompositionsschwankungen und damit auch die Energieverschiebung geringer sein, da aufgrund der Wachstumsbedingungen nur ein geringerer In Anteil eingebaut werden kann.

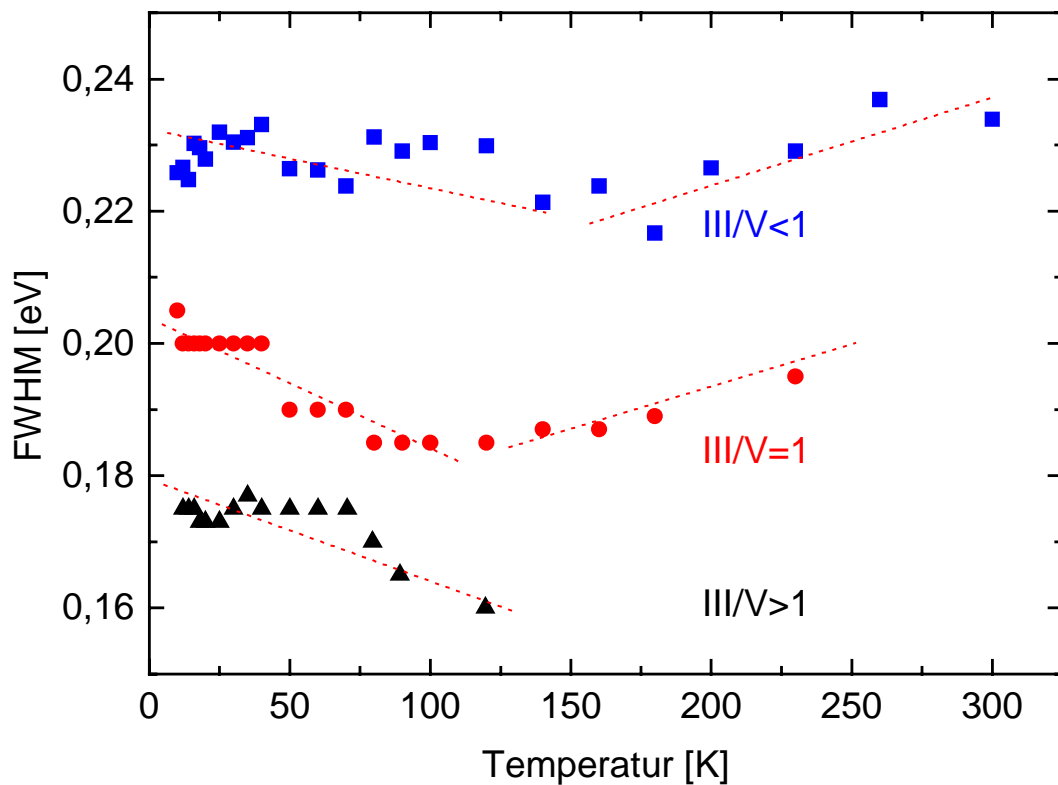


Abbildung 6.8: Variation der Lumineszenzhalbwidthsbreite als Funktion der Probentemperatur für unterschiedliche III/V Verhältnisse.

Abbildung 6.8 zeigt die Variation der Lumineszenzhalbwidthsbreite als Funktion der Probentemperatur und der Wachstumsbedingungen. Für alle Wachstumsbedingungen wird die Lumineszenzhalbwidthsbreite mit steigender Temperatur zunächst um 15-20meV geringer. Ab etwa 150K kann für die Proben mit $\text{III/V} \leq 1$ ein Anstieg der Halbwertsbreite um 15meV mit steigender Temperatur beobachtet werden. Die temperaturabhängige Abnahme der Halbwertsbreite wurde bereits bei den Si dotierten Proben aus den makroskopischen Kompositionsfluktuationen (ungünstiger Wachstumsprozeß) und den mikroskopischen Kompositionsfluktuationen (statistische Verteilung der In-Atome auf die Ga Gitterplätze) der

Schichten abgeleitet. Die Zunahme der PL Halbwertsbreite ab etwa 150K ist auf die thermische Linienverbreiterung zurückzuführen ($150\text{K} \approx 15\text{meV}$). Im Unterschied zu den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten mit $d \geq 80\text{nm}$ wird für diese nur 20nm dicken Schichten kein starker Anstieg der FWHM bei tiefen Temperaturen beobachtet. Dies deutet auf eine geringe Exziton-Phonon Wechselwirkung hin.

Abhängig von den Wachstumsbedingungen variieren auch die absoluten Werte der Lumineszenzlinienbreite. Mit zunehmendem N-Angebot nimmt die Linienbreite um ca. 50meV zu. Unter der Annahme, daß die Ladungsträgerkonzentration und die temperaturabhängige Linienverbreiterung in allen Proben gleich ist kann die geänderte Linienbreite nur auf makroskopische Legierungsfluktuationen zurückgeführt werden. Dies deutet auf eine Zunahme der Legierungsfluktuationen im stickstoffreichem Wachstum. Die Abhängigkeit der Kristallhomogenität vom N-Angebot während der Epitaxie wurde auch bereits aus der temperaturabhängigen Variation der PL Energie abgeleitet.

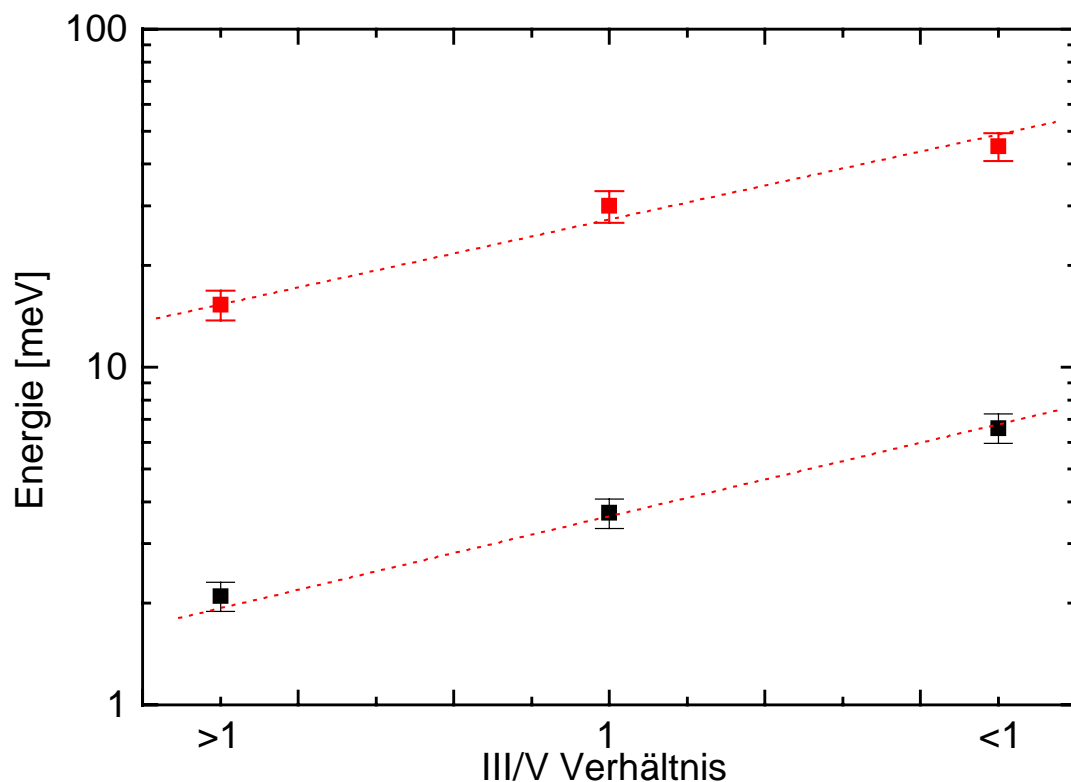


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Donatorenergie (schwarz) und der Exzitonen Bindungsenergie (rot) vom III/V Verhältnis während der Epitaxie.

Die Auswertung der temperaturabhängigen PL-Intensitätsänderung ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Für alle drei Wachstumsregime kann die Abnahme der PL-Intensität mit zwei Aktivierungsenergien E_1 (schwarze Punkte) und E_2 (rote Punkte) beschrieben werden. Beide Energien nehmen mit steigendem N-Angebot zu.

Im Gruppe III reichem Wachstum ($\text{III}/\text{V} > 1$) wird E_1 als Lokalisierungsenergie des Exzitons interpretiert. Die zugehörige Donortiefe ergibt sich dann mit der empirischen Regel nach Haynes [Hay60] zu $29 \pm 3 \text{ meV}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Bindungstiefe des O Donators in GaN [Alt95], [Mey95]. Die Aktivierungsenergie E_2 kann wiederum als Exzitonenbindungsenergie (vgl. Volm et al [Vol96]), als Donatorionisierungsenergie oder als thermische Aktivierung aus den Bandfluktuationen interpretiert werden.

Die Zunahme beider Aktivierungsenergien mit steigendem N-Angebot ($\text{III}/\text{V} \leq 1$) wird auf die fluktuierende Bandlücke zurückgeführt. Wie bereits die Auswertung der PL Energie und Halbwertsbreite gezeigt haben nehmen die Potentialfluktuationen mit steigendem N-Angebot zu. Dies führt zu einer zusätzlichen Lokalisierung des Exzitons und damit steigt E_1 an. Wird E_2 als die thermische Aktivierung aus den Bandfluktuationen verstanden, so muß E_2 mit zunehmendem N-Angebot (Kompositionsschwankungen) ebenfalls zunehmen.

6.2.2 Zeitaufgelöste PL Messungen

Die bei 4K aufgenommenen zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen ergaben abhängig von den Wachstumsbedingungen folgende Abklingzeiten:

$\text{III}/\text{V} < 1$: $258 \pm 5 \text{ ps}$

$\text{III}/\text{V} \approx 1$: $36 \pm 3 \text{ ps}$

$\text{III}/\text{V} > 1$: Wegen der geringen Lumineszenzintensität bei gepulster Anregung nicht meßbar.

Auch hier zeigt sich wieder die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom N-Angebot während der Epitaxie. Für $\text{III}/\text{V} \approx 1$ passt die Abklingzeit zu den bereits in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Ergebnissen undotierter Proben. Für die Gruppe III reichen Proben mit $\text{III}/\text{V} > 1$ konnte die zeitaufgelöste Lumineszenz nicht gemessen werden. Die Intensität dieser Proben ist bei der gepulsten Laseranregung zu gering. Im stickstoffreichem Wachstum ist die Lumineszenzabklingzeit deutlich erhöht und ähnlich zu den stickstoffreich gewachsenen Si dotierten Proben aus Kapitel 5. Diese Zunahme der Abklingzeit ist ein weiterer Beleg der stärkeren Bandfluktuationen bei Gruppe V reich gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten.

6.2.3 Photoreflektometriemessungen

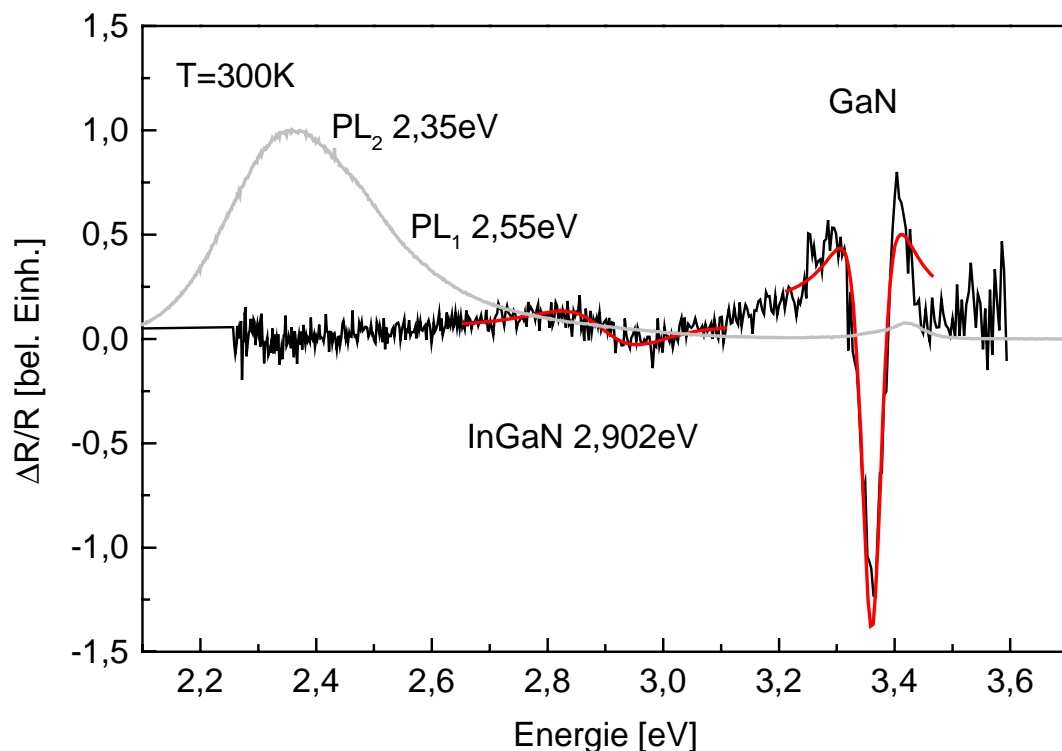


Abbildung 6.10: Photoreflektometriemessung an einer N-reichen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Probe. Zwischen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz und der zugehörigen Bandlücke aus Reflexionsmessungen liegt ein Energieunterschied von ca. 550 meV.

Um weitere Informationen über das Verhalten der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten bei extremen N-Überangebot zu erhalten wurden an einer solchen Probe Photoreflektometriemessungen bei Raumtemperatur durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 6.10 gezeigt ist. Eindeutig ist die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz zu erkennen. Der Vergleich der Lumineszenzenergien mit der Bandlückenenergie aus der Reflexionsmessung zeigt eine „Stokes-Verschiebung“ zwischen Absorption und Rekombination von etwa 550 meV für die niederenergetische Lumineszenz dieser Probe. Auch dies ist ein weiterer Hinweis auf die Zunahme der Bandfluktuationen mit dem Stickstoffangebot. Die Ladungsträgerabsorption findet vor allem in die Bereiche mit größerer Bandlücke (geringer In Gehalt) statt, da diese statistisch weniger besetzt sind und die Zustandsdichte größer ist. Damit wird für die Bereiche großer Bandlücke (geringer In Gehalt) das die Absorption bestimmende Übergangsmatrixelement größer. Die Lumineszenz dagegen findet vor allem aus den Bereichen mit kleiner Bandlücke (hoher In Gehalt) statt, in die die angeregten Ladungen relaxieren. Je größer also die Streuung der In Gehalte und damit der

Bandlücken ist, umso größer wird die Energiedifferenz zwischen Absorption und Lumineszenz.

6.3 Diskussion

Die Lumineszenz der undotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten wird im Gegensatz zu den Si dotierten Schichten durch gebundene Exzitonen bestimmt. Aus den Aktivierungsenergien E_1 der Lumineszenz wurden Donatorbindungsenergien zwischen 4meV und 13meV, abhängig vom In Gehalt x_{In} abgeleitet. Auch die Aktivierungsenergien E_2 nehmen mit steigendem In Gehalt x_{In} ab. Dabei kann es sich um die Bindungsenergie der freien Exzitonen in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ handeln wie die Ähnlichkeit mit den Exzitonenbindungsenergien in GaN nahe legt. Genauso kann es sich aber auch um die Ionisierung des Si oder O Donators in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ handeln. Auch diese Ionisierungsenergie fällt, da die Grundzustandsenergie der Störstellen mit steigendem In Gehalt geringer wird. Eine letzte Interpretation ist die thermische Aktivierung in die Potentialfluktuationen der Bänder wie sie bereits bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Proben beobachtet wurde. In diesem Fall beruht die Abnahme der Aktivierungsenergie auf der reduzierten Bandlückenvariation im Bereich $0,22 \leq x_{\text{In}} \leq 0,3$. Dies liegt an dem starken Bowing Parameter $b=3,8 \pm 0,2\text{eV}$, der in diesem Kompositionsbereich einen Wendepunkt durchläuft (siehe Kapitel 5).

Dieser exzitonischen Lumineszenz sind wieder die Kompositionsschwankungen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht überlagert. Auch in den 80nm dünnen Schichten werden trotz der reduzierten Schichtdicke bis zu zwei PL Signale beobachtet, die ein Hinweis auf beginnende Entmischung sind. Die auftretenden Legierungsfluktuationen beeinflussen die optischen Eigenschaften nachhaltig, wie sich in den temperaturabhängigen Lumineszenzmessungen zeigte. Abhängig vom In Gehalt ändert sich die Lumineszenzenergie ähnlich wie die GaN Bandlücke oder aber eher wie die InN Bandlücke. Auch die Lumineszenzhalbwidthsbreite folgt dem Verlauf wie es aufgrund der Kompositionsschwankungen erwartet wird (siehe Kapitel 5). Ein direkter Nachweis dieser Fluktuationen sind die Photoreflektometriemessungen die den Vergleich zwischen Absorption und Lumineszenz geben. Die dabei beobachtete „Stokes Verschiebung“ ist ein direktes Maß der Potential- bzw. Legierungsfluktuationen.

Wie die Untersuchung der Probenserie mit variiertem III/V Verhältnis gezeigt hat können die beobachteten Potentialfluktuationen durch die Erhöhung des N-Angebots während der Epitaxie verstärkt werden. Der Stickstofffluß beeinflusst zum einen die makroskopischen Legierungsfluktuationen wie das vermehrte Auftreten von zwei PL Signale in stickstoffreich

gewachsenen Proben zeigt. Genauso werden auch die mikroskopischen Fluktuationen aufgrund der statistischen Verteilung der In Atome im Kristallgitter beeinflusst.

Bestätigt wird diese Abhängigkeit vom N-Angebot durch alle Experimente. Mit zunehmendem N-Angebot verschiebt das $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenzsignal zu tieferen Energien und gewinnt an Intensität. Die temperatur-abhängige Abnahme der PL Energie ist für die stickstoffreichen Proben ähnlicher der InN Bandlückenvariation als der GaN Bandlückenvariation. Dies ist auf die vermehrte Bildung In reicher Inseln zurückzuführen. Damit nehmen die Potentialfluktuationen zu. Die Lumineszenzhalbwidthsbreite wird umso größer je mehr Stickstoff während der Epitaxie angeboten wird. Auch dies zeigt vor allem eine Zunahme der Bandfluktuationen. Prinzipiell muß natürlich auch mit einer erhöhten Elektronenkonzentration bei steigendem N-Angebot gerechnet werden wie die entsprechenden Untersuchungen an GaN (Kapitel 3) zeigten. Damit steigt die Lumineszenzhalbwidthsbreite auch. Je größer das N-Angebot desto größer werden die thermischen Aktivierungsenergien, da die Exzitonen an immer tiefere Potentialtöpfe gebunden werden. Diese verstärkte Lokalisierung zeigte sich auch in der langsamer abklingenden Lumineszenz der N-reichen Proben. Am deutlichsten zeigte sich die Abhängigkeit vom N-Angebot jedoch in der „Stokes-Verschiebung“ der N-reichen Proben, die Werte bis zu 550meV erreichte. Im Gegensatz dazu wurden für stöchiometrisch gewachsene Proben Werte von ca. 30meV gemessen.

7 In_xGa_{1-x}N LED Strukturen

Mit dem in Kapitel 4 beschriebenen In_xGa_{1-x}N MBE Prozeß wurden LED Strukturen mit aktiver In_xGa_{1-x}N Zone abgeschieden. Der Schichtaufbau ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt. Auf dem Saphirsubstrat ist eine 1µm dicke GaN:Si Schicht ($n \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) aufgewachsen. Darauf eine undotierte 20nm dicke In_xGa_{1-x}N Schicht als optisch aktive Zone und abschließend eine 150nm dicke GaN:Mg ($p=5-7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) Schicht. Die Doppelheterostruktur wurde mit einem Trockenätzprozeß strukturiert. Die p- und die n-leitenden Gebiete sind mit Ti/Au Kontakten elektrisch angeschlossen. Zur Charakterisierung wurden bei verschiedenen Probertemperaturen die Elektrolumineszenzspektren und die IU-Kennlinien untersucht. Die Probe war dazu so montiert, daß das an der Oberfläche durch die GaN:Mg Schicht austretende Licht aufgenommen wurde. Der In Gehalt x_{In} der aktiven Zone wurde aus den Lumineszenzspektren bei Raumtemperatur (2,44eV) und mit dem im Kapitel 5 bestimmten Bowingparameter zu $x_{\text{In}}=0,22$ bestimmt.

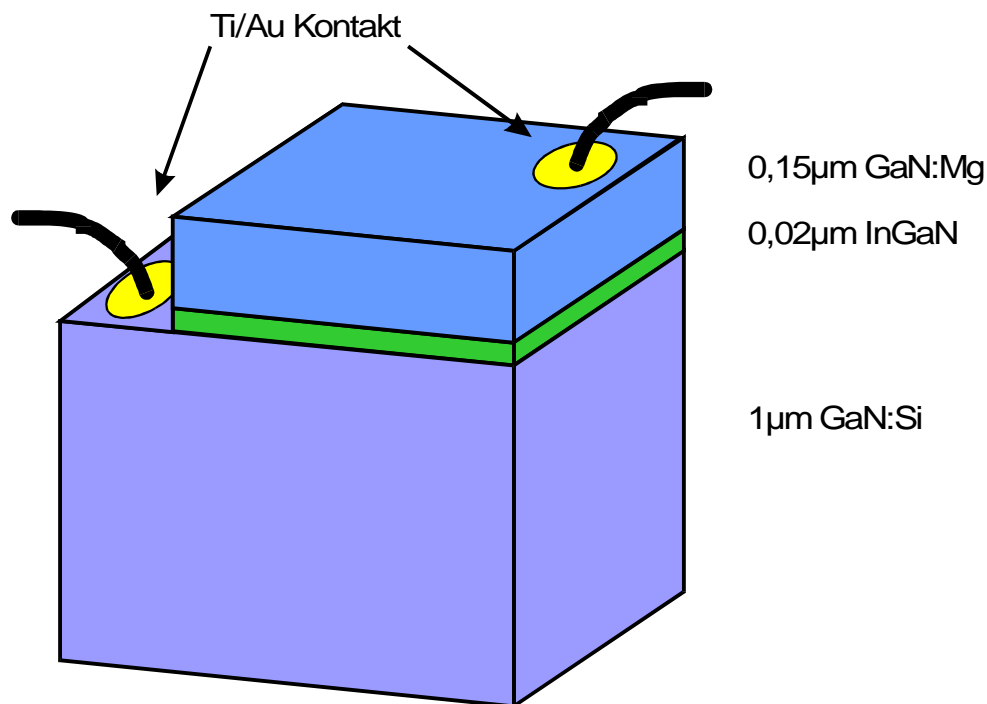


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der In_xGa_{1-x}N LED Strukturen.

7.1 Elektrolumineszenzuntersuchungen

Die optischen Eigenschaften der LED Strukturen wurden anhand der Lumineszenzeigenschaften charakterisiert. Durch Variation der Proben temperatur (bei konstantem Probenstrom) bzw. Variation des Stromes (bei konstanter Proben temperatur) wurde die Intensität, die Energie und die Halbwertsbreite der beobachteten Elektrolumineszenz beeinflusst.

7.1.1 Temperaturabhängige Elektrolumineszenzmessungen

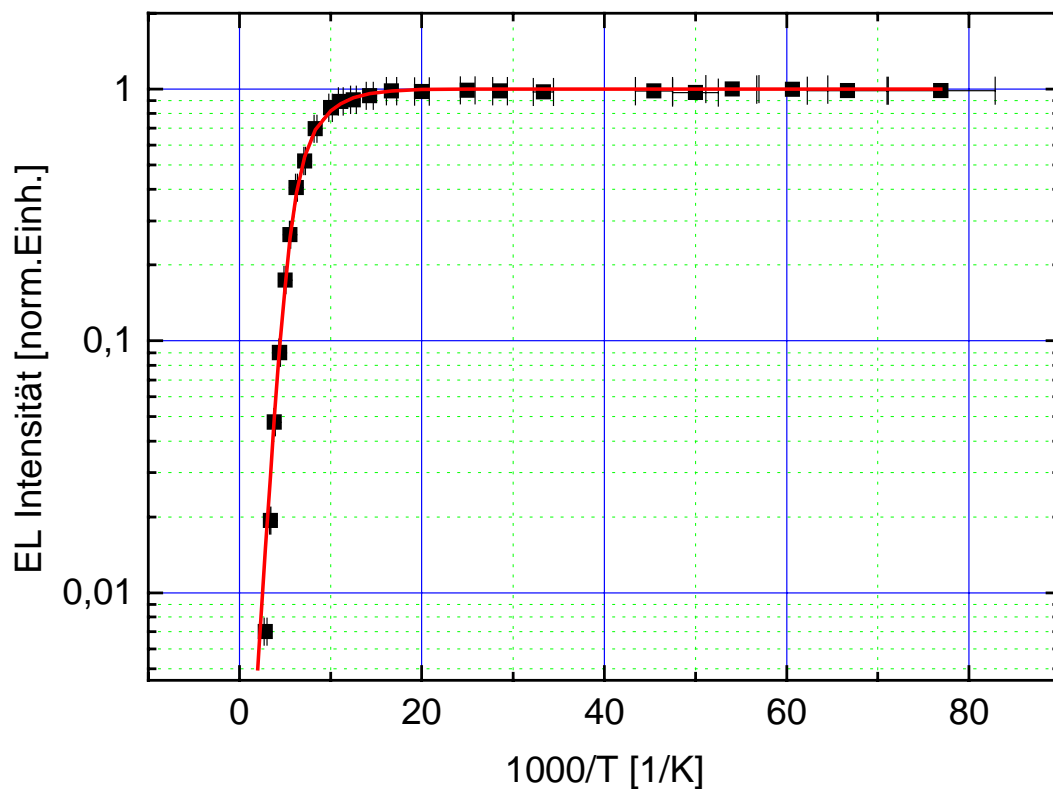


Abbildung 7.2: Die temperaturabhängige Intensitätsabnahme der EL Intensität bei $I=20\text{mA}$ führt zu $E_1=30\pm 4\text{meV}$ und $E_2=115\pm 15\text{meV}$.

Abbildung 7.2 zeigt die Abnahme der EL Intensität einer typischen DH Struktur mit steigender Proben temperatur. Dieses Verhalten wird mit dem gleichen Modell wie die temperaturabhängige Intensitätsabnahme der Photolumineszenz der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Einzelschichten beschrieben:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + C_1 \exp \frac{-E_1}{kT} + C_2 \exp \frac{-E_2}{kT}}$$

Gleichung 7.1

Die beste Anpassung des Modells an die experimentellen Daten ist in Abbildung 7.2 eingetragen. Es ergibt sich für $E_2=115\pm 15\text{meV}$ und $E_1=33\pm 4\text{meV}$. Aus temperaturabhängigen PL Messungen an MBE gewachsenen GaN:Mg Proben konnte die thermische Aktivierungsenergie des Mg Akzeptors aus der DAP Lumineszenz zu $E_A=114\pm 10\text{meV}$ bestimmt werden. Die Bindungstiefe des Si Donators in GaN wurde mittels PL Untersuchungen und IR-Absorptionsmessungen zu $E_D=29\pm 0,5\text{meV}$ bestimmt [Vol96]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit fällt die Bindungsenergie des Si Donators mit der thermischen Aktivierungsenergie E_1 und die thermische Aktivierungsenergie des Mg Akzeptors mit der Energie E_2 der EL Messungen zusammen. Das heißt die Lumineszenzintensität der DH Strukturen wird durch thermisch aktivierte Elektronen und Löchern aus der GaN:Si und GaN:Mg Schicht die in der In_xGa_{1-x}N Schicht gesammelt werden („Carrier Confinement“) mitbestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der EL Energie ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Es gibt zwei Temperaturbereiche in denen die Änderung dE_{EL}/dT unterschiedlich ist.

$$1. T < 100\text{K}: \quad \frac{dE_{EL}}{dT} = -2,2 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$$

$$2. T > 100\text{K}: \quad \frac{dE_{EL}}{dT} = -1,3 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$$

Die temperaturabhängige Energieverschiebung im Bereich 1 entspricht nahezu der Temperaturabhängigkeit der InN Bandlücke ($dE_g/dT = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ [Str92]). Für Temperaturen $> 100\text{K}$ ist die Variation ähnlicher zur Bandlückenvariation von GaN ($dE_g/dT = -6 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$). Dieses Verhalten der temperaturabhängig unterschiedlichen Variation der Lumineszenzenergie wurde auch bei den In_xGa_{1-x}N Einzelschichten beobachtet und als Kennzeichen für Legierungsfluktuationen betrachtet. Ausserdem ist in Abbildung 7.3 als punktierte rote Linie der nach dem Modell von Vinja [Vin84] angepaßte Verlauf der Bandlückenenergie eingezeichnet. Es gilt:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left(\coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) - 1 \right)$$

Gleichung 7.2

Die beste Anpassung an die experimentellen Werte im gesamten Temperaturbereich ergab sich dabei für $\alpha=0,0024\text{eV/K}$, $\Theta=268\text{K}$ und $E_g(0)=2,779\text{eV}$.

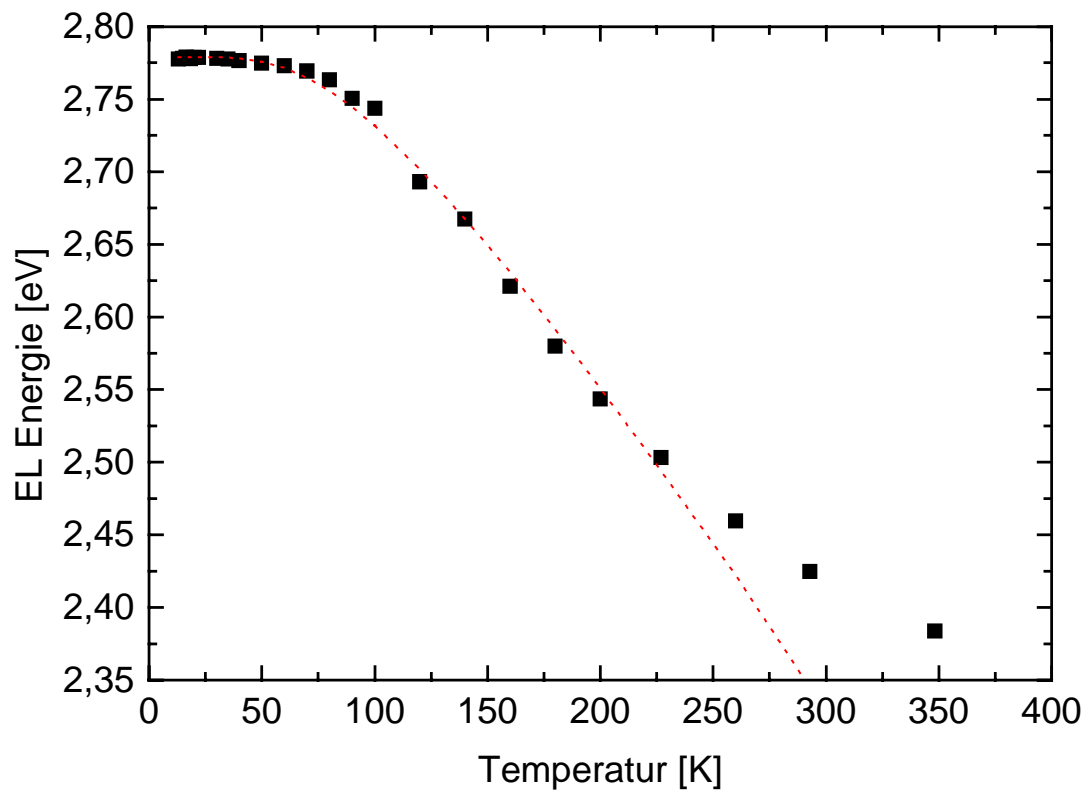


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der Elektrolumineszenzenergie einer typischen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ DH Struktur.

Abbildung 7.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der EL Halbwertsbreite. Auch hier erkennt man die zwei Temperaturbereiche, die bereits bei der Verschiebung der EL Energie beobachtet wurden. Für $T < 100\text{K}$ nimmt die EL Halbwertsbreite um 17meV zu. Diese Zunahme lässt sich wie bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Einzelschichten über die Fröhlich Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen beschreiben (rote punktierte Linie). Ab 100K nimmt die Halbwertsbreite der Lumineszenz um etwa 110meV ab. In diesem Temperaturbereich findet die Umverteilung in die Bereiche mit geringerem In Gehalt statt. Wie die Rechnungen in Kapitel 5 gezeigt haben kann dies zu einer Reduzierung der Halbwertsbreite führen.

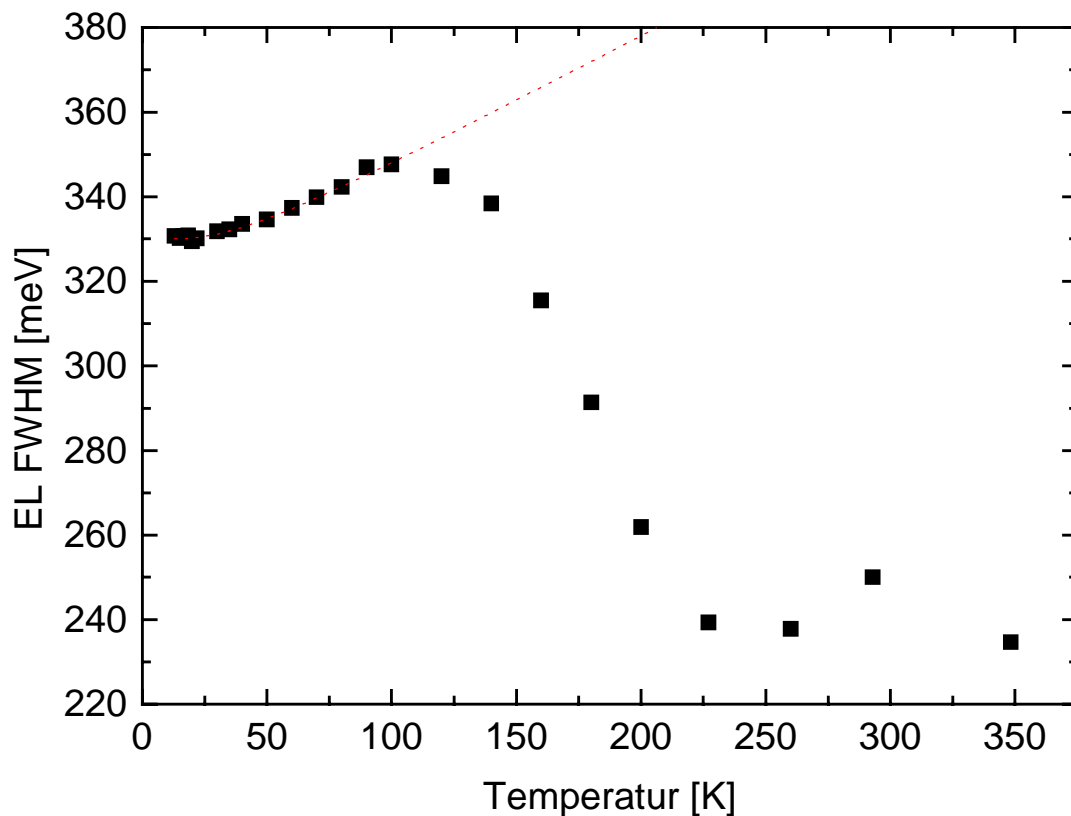


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der Elektrolumineszenzhalbwersbreite der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ DH Struktur. Die rote gepunktete Linie zeigt eine Modellrechnung für die Zunahme der Halbwertsbreite aufgrund der Fröhlich Wechselwirkung mit den Gitterphononen.

7.1.2 Leistungsabhängige Elektrolumineszenzmessungen

Die Ladungsträgerverteilung der DH Strukturen kann durch die Variation des Stromes bei unterschiedlichen Probertemperaturen stark beeinflusst werden. Abbildung 7.5 zeigt die Abhängigkeit der EL Intensität vom Probenstrom.

Bei allen Probertemperaturen nimmt mit steigendem Strom zunächst die EL Intensität zu. Steigt der Strom durch die Diode über 20mA an so verringert sich die EL Intensität. Vor allem bei Probertemperaturen bis 100K ist dieses Verhalten sehr ausgeprägt. Bei 200K bzw. 300K ist der Effekt nicht so stark und nur der Beginn des Intensitätsabfalls ist zu erkennen. Der Rückgang der EL Intensität ist eine Folge der Erwärmung aufgrund der lokal hohen Stromdichten. Bei einer Probengröße von $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ führt ein Strom von 20mA unter der

Annahme einer über die gesamten Fläche gleichmässigen Stromeinspeisung zu einer Stromdichte $j=50\text{A}/\text{cm}^2$.

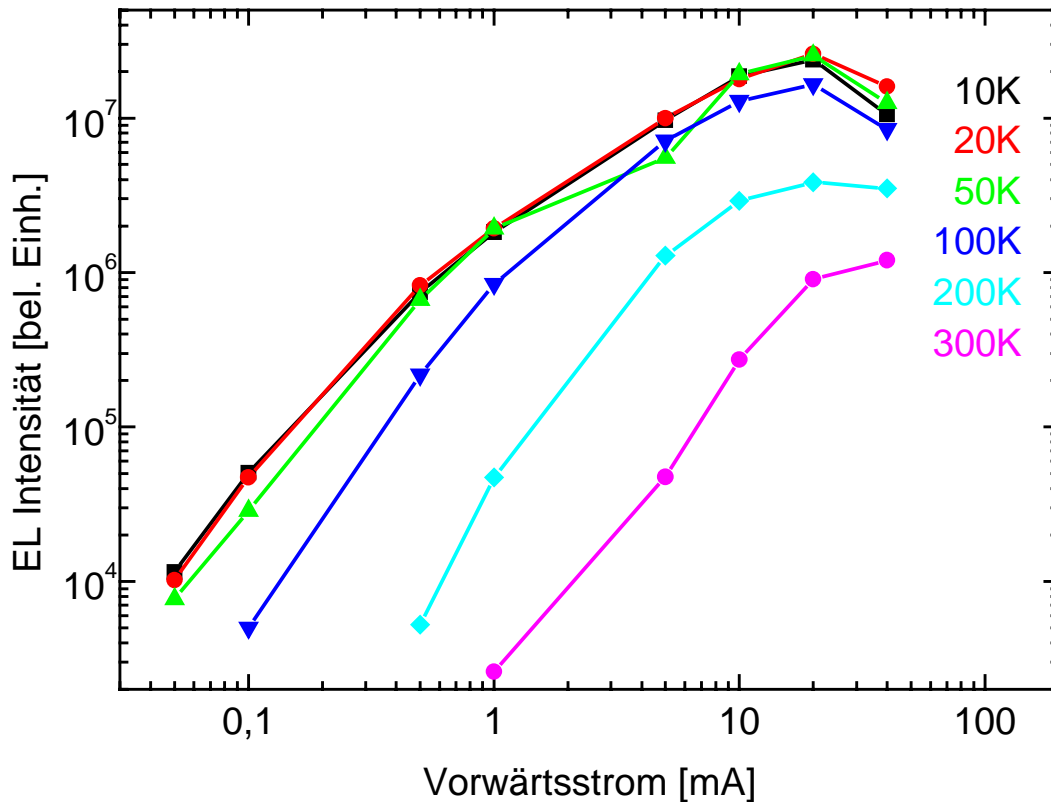


Abbildung 7.5: Änderung der EL Intensität mit steigendem Diodenstrom, bei unterschiedlichen Probertemperaturen.

Zum Verständnis des leistungsabhängigen EL Verhaltens wurde der lineare Bereich, bevor die Lumineszenz durch Erwärmung in Sättigung geht, analog zu den leistungsabhängigen PL Untersuchungen an den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Einzelschichten (siehe Kapitel 5) ausgewertet. In Abbildung 7.6 ist die Steigung der EL Intensität als Funktion der Probertemperatur aufgetragen. Es ergibt sich folgendes Bild. Die Steigung der EL Intensität als Funktion des Stromes ist für alle Probertemperaturen >1 . Je höher die Probertemperatur, desto größer ist die Steigung und desto stärker ist die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität vom Strom durch die Diode. Dies zeigt, daß die Lumineszenz der MBE gewachsenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED durch Band-Band Übergänge bestimmt ist. Es werden keine tiefen Störstellen als Rekombinationszentren benutzt wie bei den NICHIA DH $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LEDs [Nak93].

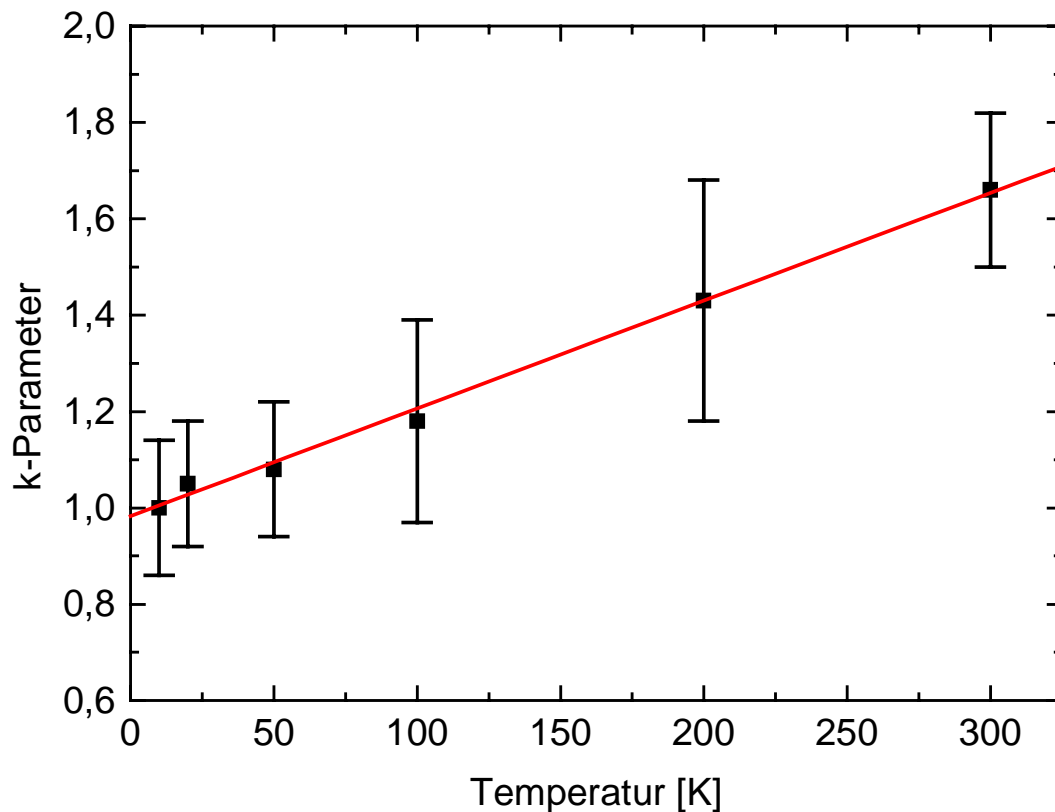


Abbildung 7.6: k-Parameter der EL Intensität bei verschiedenen Probertemperaturen.

Abbildung 7.7 zeigt die Variation der EL-Energie mit steigendem Probenstrom. Es ist ein ähnliches Verhalten wie bei der EL Intensität zu beobachten. Mit steigendem Strom verschiebt sich das Maximum des EL Signals zu höheren Energien. Sobald der Strom jedoch 20mA übersteigt wird die Lumineszenzenergie geringer, solange die Probertemperatur $\leq 100\text{K}$ ist. Dieses Verhalten deutet auf eine Erwärmung der Probe aufgrund der hohen Stromdichte $j=50\text{A/cm}^2$ hin. Wie die temperaturabhängigen EL Messungen gezeigt haben kann sich die Position des EL Maximums mit steigender Temperatur stärker verschieben als die Änderung der Bandlücke vorhersagt. Aus dem Vergleich mit Abbildung 7.3 folgt, daß die Probertemperatur $>100\text{K}$ sein muß, obwohl der Probenhalter und der Kryostat auf $T \leq 100\text{K}$ gekühlt sind. Bei 200K und 300K ist die Energie des EL Signals geringer als bei den Meßtemperaturen $\leq 100\text{K}$. Der Anstieg der EL Intensität ist auf die zunehmende Auffüllung der Bandfluktuationen mit Ladungsträgern bei steigendem Strom zurückzuführen. Damit

verschiebt sich der Schwerpunkt der Ladungsträgerverteilung und die Lumineszenz zu höheren Energien.

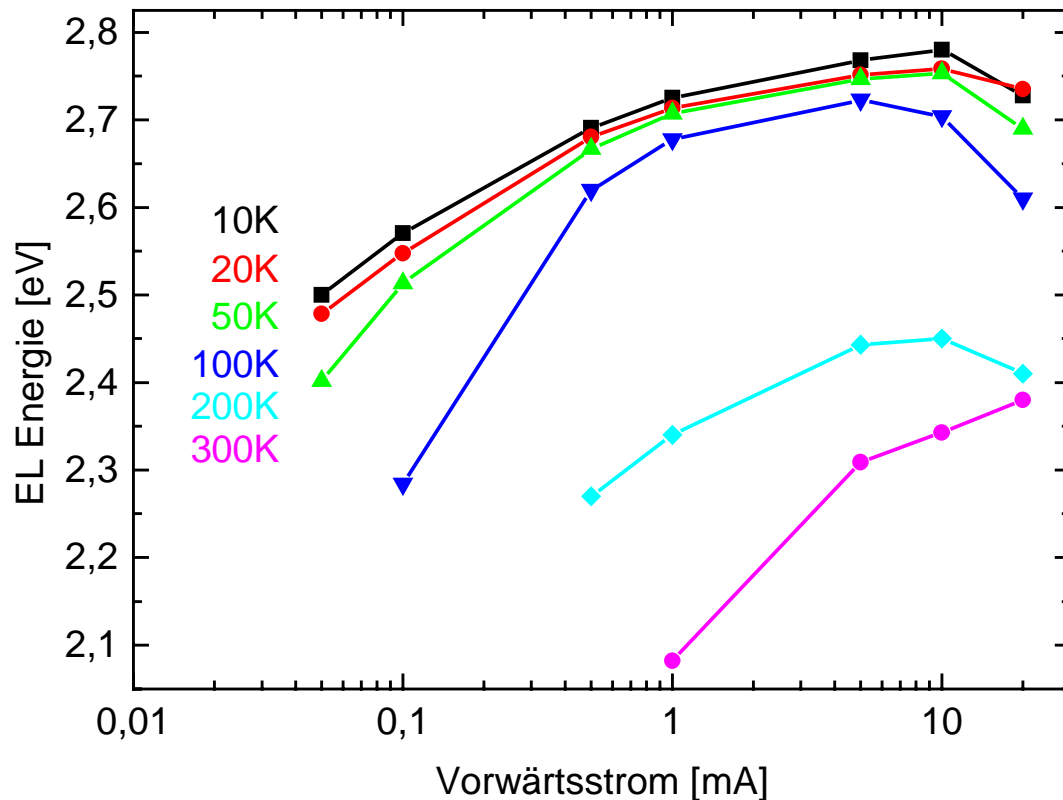


Abbildung 7.7: Variation der EL Energie als Funktion des Stromes und der Probertemperatur.

7.2 IU Kennlinien der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED Strukturen

Die elektrischen Eigenschaften der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED Strukturen wurden anhand der Strom-Spannungskennlinien bei unterschiedlichen Probertemperaturen untersucht.

Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 zeigen jeweils die IU-Kennlinien in Durchlaßrichtung und in Sperrrichtung der Diode. Bereits bei Sperrspannungen $U < -1\text{V}$ werden Leckströme $I > 10\mu\text{A}$ gemessen. Dieses schlechte Sperrverhalten deutet auf parasitäre Leitfähigkeiten hin die parallel geschaltet sind zum eigentlichen pn-Übergang. Die Steigung dI/dU der IU-Kennlinie im Sperrbereich nimmt mit steigender Probertemperatur zu.

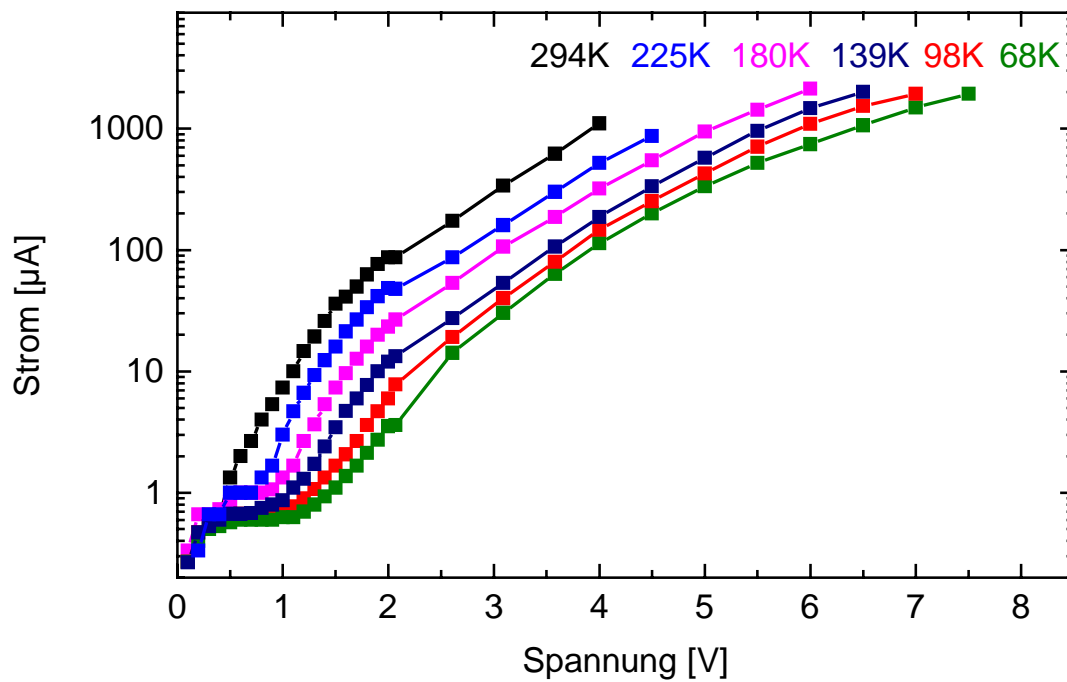


Abbildung 7.8: Strom Spannungscharakteristik der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ DH Struktur im Durchlaßbereich bei unterschiedlichen Probentemperaturen.

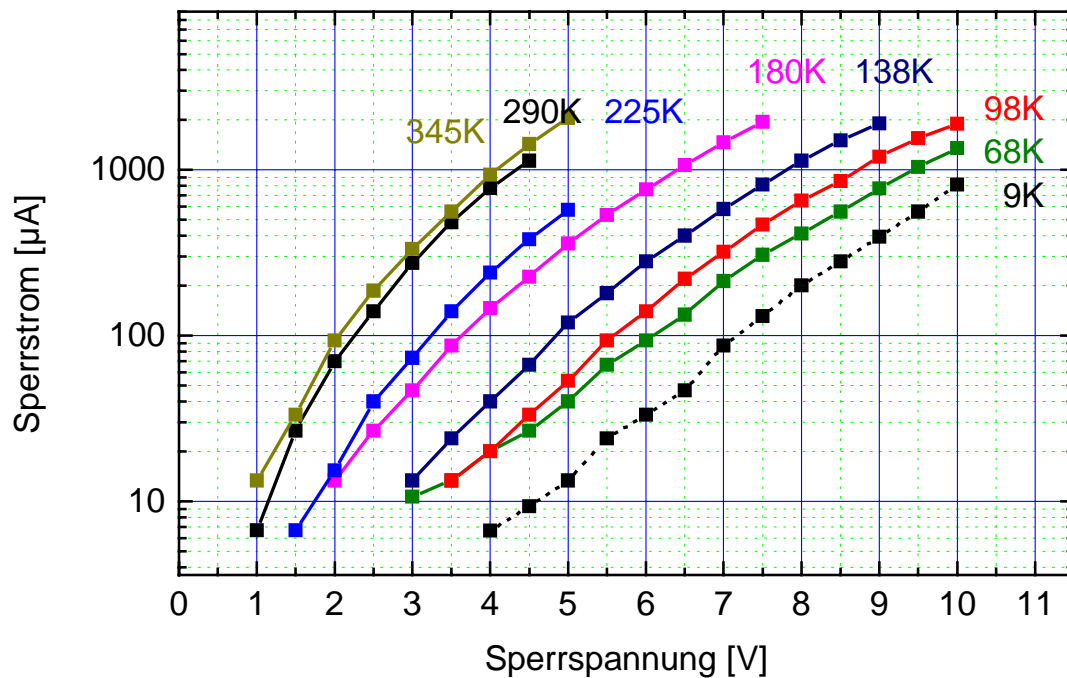


Abbildung 7.9: Strom Spannungscharakteristik der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ DH Struktur im Sperrbetrieb bei unterschiedlichen Probentemperaturen.

Im Durchlaßbetrieb der Diode sind zwei Spannungsbereiche mit unterschiedlicher Steigung zu erkennen. Im Spannungsbereich $U > 2\text{V}$ ist die Steigung dI/dU temperaturunabhängig. Für Spannungen $< 2\text{V}$ wird eine leichte Temperaturabhängigkeit der Kurvensteigung beobachtet.

Die temperaturunabhängige Steigung der IU Kennlinien läßt sich durch das Shockley Modell eines reinen Diffusionstromes in der Raumladungszone des pn Übergangs nicht erklären. Aus der Steigung der Kennlinien kann der Idealitätsfaktor η der Diode bestimmt werden. Dieser ist ein Maß für die Abweichung der realen untersuchten Diode von einer idealen diffusionsbestimmten Shockley Diode ist. In Durchlaßrichtung gilt [And62]:

$$I \propto \exp^{\frac{eU}{kT}} \cdot \frac{1}{\eta}$$

Gleichung 7.3

Im Durchlaßbetrieb zwischen 0V und 2V nimmt die Steigung der IU Kennlinien bis etwa 120K zu. Bei größeren Temperaturen bleibt sie dann konstant. Dies fällt mit dem Temperaturbereich zusammen, in dem sich die EL-Energie und die EL-FWHM drastisch ändern. Im Durchlaßbereich für Spannungen $> 2\text{V}$ ist die Steigung temperaturunabhängig.

Aus den IU-Kennlinien bei den unterschiedlichen Probertemperaturen wurde mit Gleichung 7.3 der Idealitätsfaktor η der Diode bestimmt. Abbildung 7.10 zeigt das temperaturabhängige Verhalten des Idealitätsfaktors η . Mit steigender Probertemperatur fällt η bis auf Werte von 10 ab. Für eine ideale Diode mit diffusionsbestimmten Ladungsträgertransport sollte $\eta \approx 1$ sein. Für die hier untersuchten LEDs gilt also, daß selbst bei Raumtemperatur der Ladungstransport durch die Diode nicht diffusionsbestimmt ist. Dies deutet darauf hin, daß Tunnelprozesse den Stromtransport bestimmen. Perlman et al [Perl96a] berichten über ein ähnliches Verhalten bei den MOCVD gewachsenen NICHIA In_xGa_{1-x}N Doppelhetero LED Strukturen.

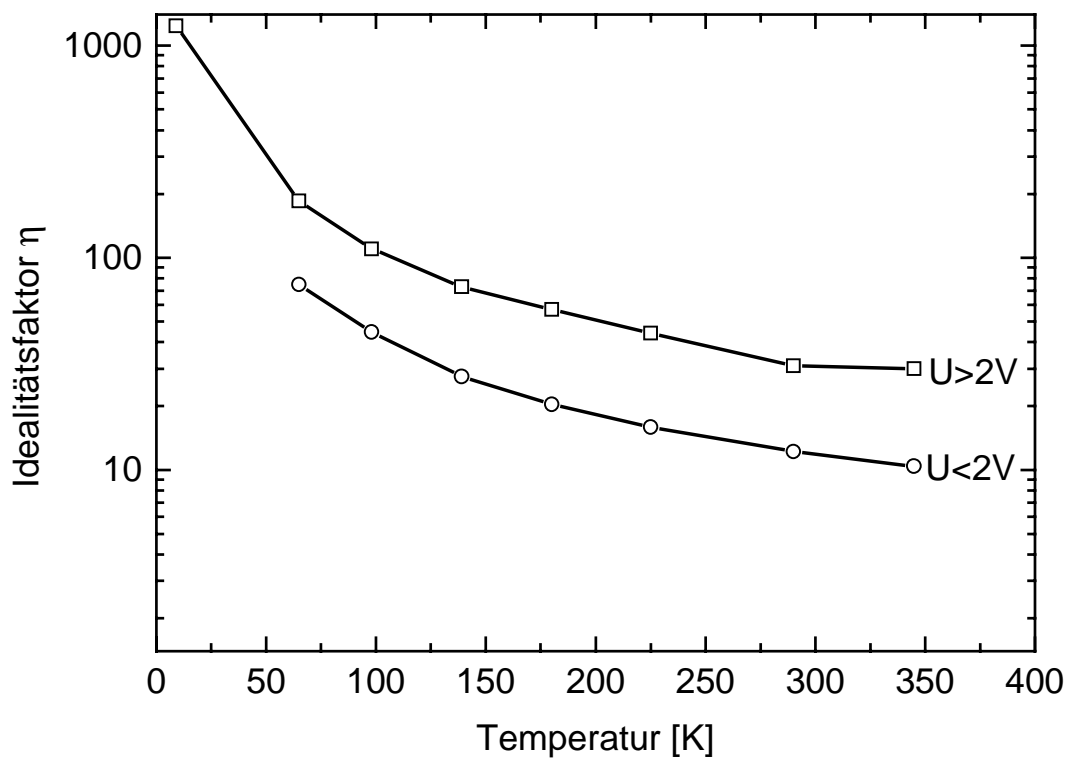


Abbildung 7.10: Idealtätsfaktor η der In_xGa_{1-x}N LED Struktur im Vorwärtsbetrieb bei unterschiedlichen Probertemperaturen zwischen 10K und 350K.

Von Morgan [Mor66] stammt eine Modellbeschreibung des Stromtransportes für hochdotierte pn-Übergänge mittels Tunnelprozessen. Ein typisches Kennzeichen ist die starke stromabhängige Verschiebung des EL Maximums wie sie auch bei den MBE In_xGa_{1-x}N LED Strukturen beobachtet wird (Abbildung 7.7). Die Ladungsträger tunneln dabei über Zwischenzustände in der Raumladungszone des pn-Übergangs. Für den Diodenstrom gilt dann:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eU}{E}\right)$$

Gleichung 7.4

Dies entspricht der Diodengleichung von Shockley. Anstelle der Probertemperatur und des Idealtätsfaktors η wird jedoch eine charakteristische Energie E eingeführt, die aus der Steigung der Kennlinien experimentell bestimmt werden kann. Im Modell des

Ladungstransportes über Tunnelprozesse in einem abruptem pn-Übergang gilt für E [Mor66], [Lei65], [Dum65], [Cas69]:

$$E = 8e\hbar \sqrt{\frac{N}{m^* \epsilon_r \epsilon_0}}$$

Gleichung 7.5

N ist die Konzentration der Störstellen, m^* die effektive Masse der Elektronen bzw. der Löcher, ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante. Wie die Elektrolumineszenzuntersuchungen in Kapitel 7.1 gezeigt haben bestimmen die GaN Schichten die Lumineszenzintensität. Daher werden die materialspezifischen Parameter von GaN verwendet.

Mit $m^*=0,236m_0$ [Mey95] als effektiver Elektronenmasse, $\epsilon_r=5,35$ [Str92] und $E=0,86\text{eV}$ (aus der IU Kennlinie für $U<2\text{V}$) ergibt sich für die Konzentration der Störstellen $N=3,2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$. Wie bereits in Kapitel 2.7 gezeigt wurde ist es mit dem MBE Prozeß möglich p-dotierte GaN Schichten mit einer Löcherkonzentration $p\approx 1\text{--}2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ abzuscheiden.

Mit der Störstellenkonzentration $N=3,2\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$ und der effektiven Löchermasse in GaN $m^*=0,8m_0$ [Str92] ergibt sich $E=0,45\text{eV}$. Aus der IU Kennlinie für $U>2\text{V}$ wird $E=0,43\text{eV}$ bestimmt. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung zu dem berechneten Wert.

Das heißt also, daß der Teil der IU Kennlinien mit $U<2\text{V}$ durch den Ladungstransport über Elektronen bestimmt wird. Diese tunneln in tiefe Defekte auf der p-dotierten Seite der LED Struktur. Der zweite Teil der Kennlinien ($U>2\text{V}$) ist dann durch das Tunneln von Löchern in die aktive In_xGa_{1-x}N Schicht bestimmt. Diese Ladungsträger rekombinieren strahlend in der In_xGa_{1-x}N Schicht und führen zur beobachteten Elektrolumineszenz.

7.3 Diskussion

7.3.1 Lumineszenzmodell der In_xGa_{1-x}N LED

Die optischen und elektrischen Eigenschaften von GaN:Mg/In_xGa_{1-x}N/GaN:Si DH LED Strukturen wurden bei unterschiedlichen Probertemperaturen und Anregungsströmen untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die charakteristischen Eigenschaften dieser LEDs sowohl von der aktiven In_xGa_{1-x}N Zone, als auch von den umgebenden GaN:Mg und GaN:Si Schichten abhängen.

Der In Gehalt x_{In} der 20nm dicken aktiven Zone der DH Struktur wurde über die Energie der Raumtemperaturlumineszenz und dem in Kapitel 5 abgeleiteten Bowingparameter $b_{\text{MBE}}=3,8\text{eV}$ zu $x_{\text{In}}\approx 0,22$ bestimmt.

Es wurde gezeigt daß die Materialeigenschaften der GaN:Mg und GaN:Si Schichten die Intensität der Elektrolumineszenz bestimmen. Die temperaturabhängigen EL Messungen ergaben, daß bei Stromdichten $<50\text{A}/\text{cm}^2$ die Lumineszenzintensität von der Konzentration thermisch aktivierter Akzeptoren und Donatoren aus den GaN:Mg und GaN:Si Schichten mitbestimmt wird. Diese Abhängigkeit der EL Intensität ist zunächst erstaunlich. Im Unterschied zu den PL Untersuchungen findet bei den EL Versuchen die Ladungsträgererzeugung und -rekombination jedoch an unterschiedlichen Orten statt. Die Elektronen und Löcher werden über die strukturierten GaN:Mg und GaN:Si Gebiete eingespeist. Von dort wandern sie in die aktive $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Zone in der sie strahlend rekombinieren. Daher spiegeln die temperatur- und stromabhängigen EL Messungen auch die Eigenschaften der GaN Deckschichten wider.

Die Materialeigenschaften der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht bestimmen die Energie des EL Maximums und dessen Halbwertsbreite. Bei tiefen Temperaturen verlagert sich das EL Maximum mit steigender Temperatur zunächst zu geringeren Energien, wie es aufgrund der temperaturabhängigen Abnahme der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Bandlücke erwartet wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist diese „Rotverschiebung“ jedoch nahezu zehnmal stärker als die Variation der Bandlücke. Dieses Verhalten kann nur über einen Wechsel des Rekombinationsmechanismus erklärt werden. Geht man davon aus, daß es sich um eine Umverteilung der Ladungsträger in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Gebiete mit höherem In Gehalt x_{In} handelt, so kann aus der Verschiebung von ca. 300 meV auf eine Variation des In Gehaltes $\Delta x_{\text{In}}\approx 8\%$ geschlossen werden. Nach der Ladungsträgerumverteilung in die Bereiche mit den höchsten In Gehalten x_{In} führt eine weitere Erhöhung der Proben temperatur nur mehr zu einer weiteren „Rotverschiebung“ die zur Variation der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Bandlücke passt. Diese Änderung der strahlenden Rekombination konnte auch an der Lumineszenzhalbwertsbreite beobachtet werden. Abbildung 7.11 zeigt schematisch wie sich durch die Ladungsträgerumverteilung in die Bereiche mit hohem In Gehalt sowohl die EL Energie als auch die EL Halbwertsbreite verändern.

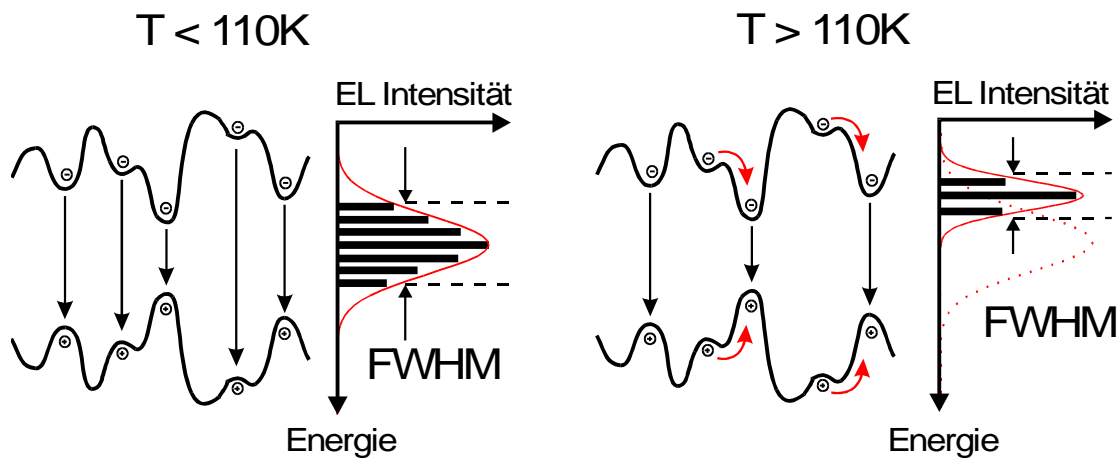


Abbildung 7.11: Modell der temperaturabhängigen Variation der EL Energie und FWHM als Folge von Ladungsträgerumverteilungen.

Auch die Experimente mit variablem Diodenstrom zeigen eine deutliche Änderung der Elektrolumineszenz. Zunächst kommt es bei steigendem Strom zu einer „Blauverschiebung“ der Elektrolumineszenz zu höheren Energien wie sie auch von NICHIA DH LEDs bekannt ist ([Per96], [Nak97a]). Eine weitere Stromerhöhung führt dann zu einer starken „Rotverschiebung“ von ca. 300 meV. Abbildung 7.12 zeigt schematisch diese Abhängigkeit der Elektrolumineszenz von der eingespeisten Stromstärke.

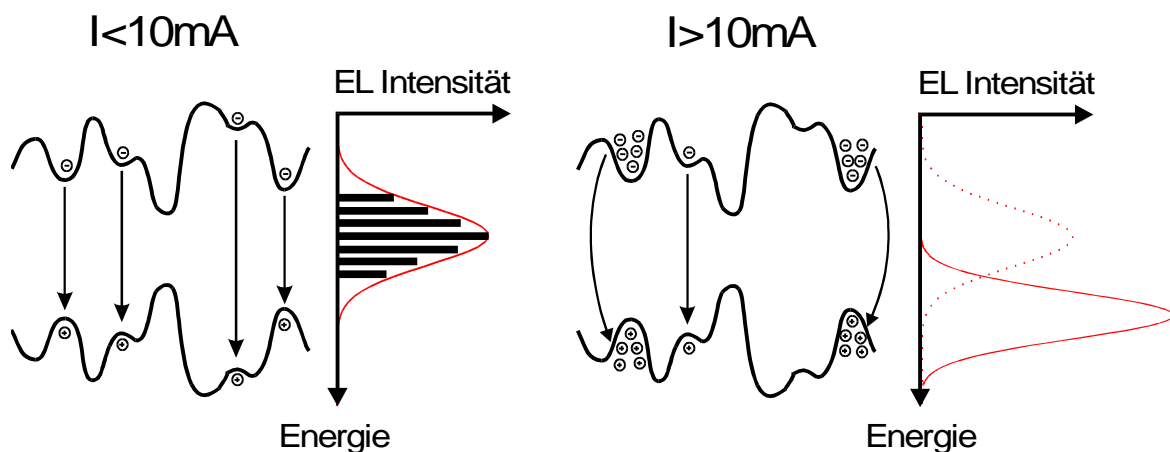


Abbildung 7.12: Modell der stromabhängigen EL Energie und Halbwertsbreite.

Zunächst werden bereits besetzte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Gebiete weiter mit Ladungen aufgefüllt. Damit verschiebt sich der Schwerpunkt der Ladungsträgerverteilung zu höheren Energien, was zur beobachteten „Blauverschiebung“ führt. Die „Rotverschiebung“ ist dann wieder eine Folge der Probenerwärmung aufgrund der lokal hohen Stromdichten und ein Effekt der großen Ladungsträgerkonzentrationen. Sobald diese groß genug ist um Gebiete mit geringerem In

Gehalt, die als Potenteialbarrieren wirken, zu überwinden kommt es zur Umverteilung in die Gebiete mit höherem In Gehalt x_{In} . Dies führt dann zu der beobachteten „Rotverschiebung“.

7.3.2 Ladungstransport in der In_xGa_{1-x}N LED

Die Untersuchung der IU Kennlinien zeigte daß die MBE gewachsenen LED Strukturen ein schlechtes Sperrverhalten haben. Dies wird auf parasitäre Leitfähigkeiten zurückgeführt, die parallel zum eigentlichen Strompfad geschaltet sind. Diese Leckströme können entlang der bereits in den Einzelschichten beobachteten Korngrenzen bzw. Versetzungen der In_xGa_{1-x}N Kristallite verlaufen. Für vertikal funktionierende Bauelemente wie die LEDs stellen sie ein großes Problem dar. Auch die geringen Serienwiderstände der Dioden ($R \approx 800 \Omega$ bei Raumtemperatur, $\approx 2 \text{ k}\Omega$ bei 9K) deuten auf Leckströme in den aktiven Schichten hin. Der Vergleich von IU Kennlinien und Elektrolumineszenz zeigte, daß relativ große Vorwärtströme nötig sind um EL zu beobachten. Auch dies ist eine Folge der parasitären Strompfade über die ein Teil des Stromes an der eigentlichen Diodenstruktur vorbeifließt.

Die temperaturabhängige Auswertung der IU Kennlinien zeigte, daß der Ladungsträgertransport in der Diode über Tunnelprozesse bestimmt wird. Selbst bei Raumtemperatur ist der Idealitätsfaktor η der Diode, der die Ähnlichkeit zur idealen diffusionsbestimmten Diode beschreibt, größer zehn und die Steigung der IU Kennlinien nahezu temperaturunabhängig. Mit dem Modell von Morgan konnte aus der Steigung der IU Kennlinien die Konzentration der Mg Akzeptoren zu $N_A \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden. Außerdem wurden die beiden unterschiedlichen Bereiche der IU Kennlinie im Durchlaßbetrieb unterschiedlichen Ladungsträgerpfaden zugeordnet. Im Bereich geringer Vorwärtsspannungen $< 2 \text{ V}$ wird die Kennlinie durch Elektronen bestimmt, die über die Raumladungszone zwischen In_xGa_{1-x}N und GaN:Mg in die tiefen Mg Zustände der GaN:Mg Schicht tunneln. Dieser Vorgang findet ohne strahlende Rekombination statt. Für Spannungen $> 2 \text{ V}$ wird der Ladungsträgertransport durch Löcher bestimmt, die in die aktive In_xGa_{1-x}N Zone tunneln und dort für die strahlende Rekombination zur Verfügung stehen. Die temperaturabhängigen EL Untersuchungen wurden in diesem Bereich der IU Kennlinie durchgeführt. Daher ergab die Auswertung der temperaturabhängigen EL Intensität die Aktivierungsenergie der Mg Akzeptoren. Die Anzahl der Löcher die in die aktive In_xGa_{1-x}N Zone tunneln können ist abhängig von der Anzahl der thermisch aktivierten Löcher in der GaN:Mg Schicht. Ebenso wird die Elektronenkonzentration in der In_xGa_{1-x}N Schicht von der

Elektronenkonzentration in der GaN:Si Schicht mitbestimmt, also durch die thermische Aktivierung der Exzitonen. In Abbildung 7.13 sind die einzelnen Vorgänge die die Elektrolumineszenz der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED bestimmen vereinfacht dargestellt.

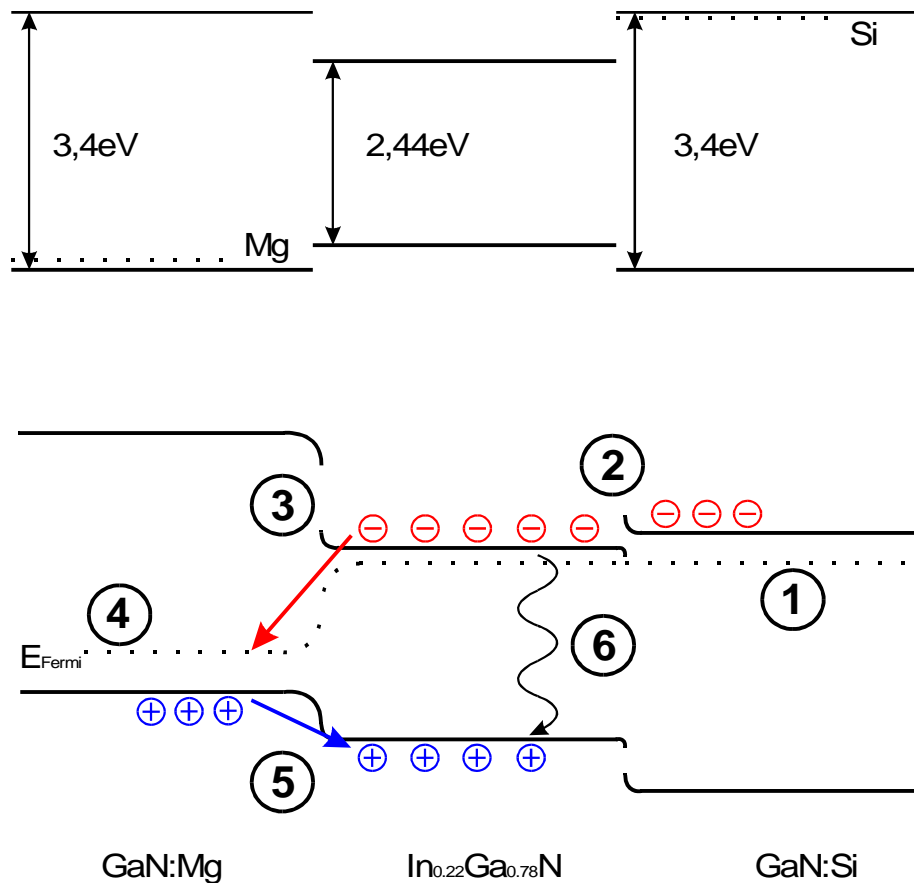


Abbildung 7.13: Modell der Elektrolumineszenz und des Ladungstransportes in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ DH Strukturen.

Der obere Teil des Bildes zeigt die drei unterschiedlichen Bereiche der LED, so als ob die Schichten keinen Kontakt zueinander hätten. Die Bandlücke der aktiven $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Zone wurde dabei aus der Raumtemperatur EL bestimmt. Der resultierende Sprung der Bänder („Band Offsets“) wurde zu 2/3 auf das Leitungsband und zu 1/3 auf das Valenzband aufgeteilt. Außerdem sind die Energieniveaus der Mg-Akzeptoren und Si-Donatoren der GaN Schichten eingezeichnet. Der untere Teil des Bildes zeigt die Situation für die LED Struktur im Vorwärtsbetrieb mit $U > 2\text{V}$. Für $U = 0\text{V}$ wurde das Fermi-niveau E_{Fermi} in der Mitte zwischen Mg-Akzeptor und Valenzband, bzw. zwischen Si-Donator und Leitungsband angenommen. Das Fermi-niveau der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht liegt nahe des Leitungsbandes. Die einzelnen Bereiche verschieben dann so, daß das Fermi-niveau überall auf gleicher Höhe liegt.

Unter Vorwärtsspannung kommt es zur Verbiegung des Fermi-niveaus im Bereich des pn-Übergangs und es stellt sich die schematisch dargestellte Situation ein. Die Lage des Fermi-niveaus ist zur besseren Darstellung nicht maßstabsgetreu zu den Bändern eingezeichnet. Die Elektrolumineszenz ist dann im wesentlichen durch die sechs eingezeichneten Vorgänge bestimmt. Abhängig von der Probentemperatur kommt es bei 1 zur thermischen Aktivierung von e^- aus den freien Exzitonen der GaN:Si Schicht. Die EL Intensität ist über die Konzentration dieser freien e^- mitbestimmt und zeigt daher die Aktivierungsenergie $E \approx 34 \pm 4 \text{ meV}$. Bei 2 müssen die e^- die Barriere zwischen GaN:Si und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ überwinden. Diese Barriere entsteht aufgrund der leicht unterschiedlichen Lage des Fermi-niveaus in den beiden Zonen der LED. In den IU-Kennlinien kann dieser Bereich bei Spannungen $< 1 \text{ V}$ beobachtet werden, da es erst beim Überschreiten einer gewissen temperaturabhängigen Schwellspannung, zum Stromfluß kommt. Die so in die aktive $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Zone gelangten freien e^- tunneln bei 3 über die Raumladungszone in die tiefen Mg Zustände der GaN:Mg Schicht. Dieser Vorgang findet ohne Lumineszenz statt und ist im Bereich $U < 2 \text{ V}$ der Kennlinien. In der GaN:Mg Schicht werden abhängig von der Probentemperatur Löcher aus den Akzeptoren in das Valenzband aktiviert (4). Die h^+ Konzentration im GaN:Mg Valenzband ist also temperaturabhängig. Die h^+ Konzentration im GaN:Mg und der Sprung zwischen GaN und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Valenzband (abhängig von der angelegten Spannung) bestimmen die Konzentration der in das Valenzband der aktiven $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Zone tunnelnden Löcher (5). Der Tunnelprozeß bestimmt die Konzentration freier h^+ im $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Valenzband die für die strahlende Rekombination 6 zur Verfügung stehen. Daher kann aus den temperaturabhängigen Messungen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ EL auf die Bindungstiefe des Mg Akzeptors in GaN:Mg geschlossen werden, bzw. über die Stärke der Mg Dotierung in der GaN:Mg Schicht die Lumineszenzintensität der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED beeinflusst werden. Die Energie und Halbwertsbreite der EL (6) ist dann durch die Bandlücke und die Schwankungen des In Gehaltes x_{In} der aktiven Schicht bestimmt, wie es bereits in Abbildung 7.12 und Abbildung 7.11 gezeigt ist.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Eigenschaften der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Molekularstrahlepitaxie und der damit hergestellten Proben umfassend untersucht. Es gelang sowohl Si dotierte als auch undotierte $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten mit einem In Gehalt $x_{\text{In}} \leq 0,54$ und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED Strukturen abzuscheiden. Der MBE-Prozeß stellt damit eine Weiterentwicklung der III-V Nitrid Epitaxie neben den gebräuchlichen MOCVD Prozessen dar. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften ermöglichte die Bestimmung wichtiger Materialparameter des ternären $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Materialsystems.

Zur Beschreibung des MBE Wachstumsprozesses wurde eine semiempirische Beschreibung entwickelt, welche eine quantitative Vorhersage des resultierenden In Gehaltes x_{In} der abgeschiedenen Schichten aus den eingestellten Maschinenparametern ermöglicht. Das Modell erlaubt eine Extrapolation über die experimentell untersuchten Versuchsbedingungen hinaus. Damit kann z. B. ein mögliches Prozeßfenster zur Herstellung von Mehrfachquantentöpfen mit einem definierten In Gehalt x_{In} bestimmt werden. Außerdem konnte die Gewichtung der Prozeßparameter zueinander und die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Prozeßvariablen bestimmt werden. Dies ist wichtig für die Prozeßkontrolle (welche Prozeßvariablen müssen wie genau kontrolliert werden) und damit für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Es handelt sich außerdem um die erste umfassende Beschreibung des MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Wachstums Prozesses mit sämtlichen Zusammenhängen zwischen den Prozeßparametern und dem In Gehalt x_{In} , die sowohl im Gruppe III reichem als auch im Gruppe V reichem Wachstum gültig ist.

Der „Bowling Parameter“ b , der die Kompositionsabhängigkeit der Bandlückenenergie E_{gap} der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten beschreibt wurde für MBE gewachsene $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten abgeleitet. Es ergab sich $b=3,8\pm0,2$ eV in Übereinstimmung mit den in der Literatur zitierten Werten.

Die optischen Untersuchungen der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten deckten Kompositionsschwankungen in der Kristallzusammensetzung auf wie sie aufgrund des starken „Bowings“ der Bandlücke erwartet werden. Diese sind auf die starke Gitterverzerrung durch den Einbau der In-Atome zurückzuführen. Das Kristallgitter neigt dabei zur Entmischung in Bereiche mit unterschiedlichen energetisch begünstigten Mischungsverhältnissen. Es konnte gezeigt werden, daß sich der In-Einbau von der GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Grenzfläche weg mit zunehmender

Schichtdicke ändert. Dies ist eine Folge der Fehlanpassung zwischen dem GaN und dem $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Kristallgitter. Der Vergleich der orts aufgelösten KL-Messungen mit der GaN Morphologie zeigte, daß sich die Domänenstruktur der GaN Schichten in der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht fortsetzt und die sich Komposition der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten bevorzugt an diesen Domänengrenzen ändert. Dieser Effekt ist bereits von den MOCVD Prozessen als sogenannter Y-Defekt bekannt [Hir97].

Die Lumineszenz der Si dotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten wird durch Band-Band Übergänge bestimmt. Lumineszenz über diskrete Störstellen konnte aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration nicht beobachtet werden. Die optischen Eigenschaften werden außerdem durch die Kompositionsvariationen der Schichten bestimmt. Dies zeigt sich in der Lumineszenzhalbwidthsbreite und -energie und in den Photoreflektometriemessungen.

Die optischen Eigenschaften der nominell undotierten $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten sind dagegen durch die Lumineszenz gebundener Exzitonen bestimmt. Aus der Lokalisierung der Exzitonen konnte die Bindungstiefe der Donatoren bestimmt werden. Auch in diesen Proben beeinflußt die Kompositionsvariation die Lumineszenz nachhaltig. Es konnte gezeigt werden, daß die Kompositionsschwankungen der undotierten Schichten vom III/V Verhältnis der Atomflüsse bestimmt werden. Mit steigendem N-Angebot verschiebt die Lumineszenz zu geringeren Energien und gewinnt an Intensität. Gleichzeitig nehmen die Potentialfluktuationen zu wie die Lumineszenzmessungen und die Photoreflektometriemessungen zeigten.

Die Untersuchung der optischen und der elektrischen Eigenschaften der DH Strukturen mit aktiver $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Zone ergaben ein umfassendes Modell für den Ladungsträgertransport und die Elektrolumineszenz in den LED Strukturen. Es zeigte sich, daß das komplette Schichtpaket inklusive der GaN:Mg und GaN:Si Deckschichten die Elektrolumineszenz bestimmt. So wird die Lumineszenzintensität auch durch die von den Randschichten (GaN:Mg und GaN:Si) bereitgestellten Ladungsträgerkonzentrationen mitbestimmt. Die Lumineszenz-energie, sowie deren Temperatur- und Leistungsabhängigkeit wird durch die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht bestimmt. Auch hier zeigte sich die Inhomogenität des In Einbaus wie er schon bei den $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Einzelschichten beobachtet wurde. Dieser führt zu der beobachteten starken Abhängigkeit der Elektrolumineszenz (Energie und Halbwertsbreite) vom Diodenstrom und der Diodentemperatur. Der Stromtransport in den LED Strukturen wird durch Tunnelprozesse bestimmt, ähnlich wie es von MOCVD gewachsenen LEDs berichtet

wird [Per96], [Per96a]. Mittels einer Modellbeschreibung der Tunnelprozesse konnte aus den optischen Messungen die Ladungsträgerdichte der GaN:Mg Schicht bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erweitern den Wissensstand über die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Materialeigenschaften und den MBE Epitaxieprozess von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ deutlich. Es konnte gezeigt werden, daß die Molekularstrahlepitaxie prinzipiell zur Herstellung blau und grün emittierender $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LEDs geeignet ist und auch konkurrenzfähig zu den gängigen MOCVD Prozessen ist. Es wurden aber auch Schwächen des Prozesses bzw. der abgeschiedenen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten aufgezeigt, die bei einer Kommerzialisierung oder im Rahmen einer Prozeßoptimierung verbessert werden müssen. Hierzu sind grundlegende Untersuchungen zu einer Vielzahl von Fragestellungen nötig.

So stellt sich z.B. die Forderung nach einer verbesserten Morphologie der GaN:Si, GaN:Mg und $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten. Die GaN:Si Schicht bestimmt den Schichtwiderstand der n-leitenden Bereiche und die Morphologie der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schicht. Die GaN:Mg Schicht bestimmt den Widerstand in den p-leitenden Bereichen, mögliche parasitäre Strompfade parallel zur aktiven Zone, sowie den elektrischen p-Kontakt. Damit wird die Güte der IU-Kennlinien von der Qualität der GaN:Si und GaN:Mg Schichten beeinflusst. Eine Möglichkeit zur Verbesserung besteht hier in der Verwendung MOCVD gewachsener GaN:Si Schichten als Unterlage für die nachfolgende MBE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Abscheidung. Damit erhält man die glatteren GaN:Si Oberflächen als Ausgangsbasis für die $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Heteroepitaxie und bessere IU-Kennlinien.

Ein weiteres Thema ist die Optimierung der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Lumineszenz deren Halbwertsbreite vor allem durch die Homogenität des In Gehaltes x_{In} bestimmt wird. Durch die Abscheidung von GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN Übergitterstrukturen kann ein gleichmäßiger In Gehalt x_{In} erreicht werden wie dies z. B. von Schetzina et al berichtet wird [Sch97a]. Durch einen geschickt aufgesetzten Prozeß kann damit die Verbreiterung der Lumineszenz durch die statistischen Verteilungsfuktuationen der In-Atome reduziert werden. Gleichzeitig müssen natürlich die makroskopischen Legierungsfluktuationen verringert werden. Hier spielt wieder die Heteroepitaxie auf MOCVD gewachsenen GaN Schichten eine wichtige Rolle.

Auch die Struktur der LED kann weiter optimiert werden. Im Rahmen dieses „Device Engineering“ bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Die Löcherkonzentration der GaN:Mg Schicht bestimmt die Lumineszenzintensität der LED. Durch die Optimierung der GaN:Mg Schicht kann die Lumineszenzintensität der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED erhöht werden. Allerdings deutet

sich hier aufgrund der großen Bindungsenergie des Mg Akzeptors eine technologisch realisierbare Grenze bei ca. $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ an, wie es bereits in Kapitel 3 gezeigt wurde.

Für optoelektronische Systeme mit hohen Schaltfrequenzen ist das dynamische Verhalten der $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED von besonderer Bedeutung. Bei den beschriebenen LED Strukturen wird die Schaltfrequenz durch die Eigenschaften der Löcher bestimmt, da diese in der aktiven n-Typ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Zone als Minoritätsladungsträger die Rekombination bestimmen. Bei Verwendung einer p-Typ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Zone sind die Elektronen die Minoritätsladungsträger. In diesem Fall kann man aufgrund der geringeren effektiven Masse ein besseres dynamisches Verhalten erwarten. Die Abscheidung von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Mg}$ Schichten wird jedoch problematisch werden. Da sowohl Mg als auch In auf den Gitterplätzen der Ga Atome eingebaut werden handelt es sich um konkurrierende Prozesse, die sich gegenseitig beeinflussen und auch behindern können.

Eine weitere Möglichkeit liegt in der Verwendung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Schichten, um durch den Bandlückensprung bzw. den Brechungsindexsprung die Stromführung und die Lichtführung der LED zu optimieren.

Der Ausblick zeigt, daß durch die vorliegende Arbeit zwar ein großer Schritt hinsichtlich der Anwendung der Molekularstrahlepitaxie für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ gemacht wurde, für eine kommerzielle Anwendung in einer LED oder einer Laserdiode aber noch viele offene Fragen bestehen und viel Entwicklungsarbeit und Optimierungen notwendig sind.

9 Literaturverzeichnis

- [Aka89] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Cryst. Growth **98**, 209 (1989).
- [Alt 95] H. C. Alt, B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber ICDS-18, Sendai, Japan (1995).
- [Ama86] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [Ama88] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, Thin Solid Films **163**, 415 (1988).
- [Ama89] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2112, (1989).
- [Ama91] H. Amano, I. Akasaki, Oyo Buturi **60**, 163, (1991).
- [Amb96] O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Miehr, A. Bergmaier, G. Dollinger, J. Vac. Sci. Technol. **B14** (6), 3532, (1996).
- [Amb98] O. Ambacher, J. Phys. D.: Appl. Phys. **31**, 2653 (1998).
- [And62] R. L. Anderson, Solid State Electronics **5**, 341 (1962).
- [Ave99] R. Averbeck, H. Riechert, phys. stat. sol. (a) **176**, 301 (1999).
- [Bar98] U. Barnhöfer, Diplomarbeit TU München, (1998).
- [Beh98] D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, K.-H. Bachem, Appl. Phys. Lett. **73**, 241 (1998).
- [Ber87] J. E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B **36**, 3199 (1987).
- [Bie93] S. Biernacki, U. Scherz, B. K. Meyer, Phys. Rev. B **48**, (1993).
- [Bog96] P. Bogulawski, E. L. Briggs, J. Bernholc, Appl. Phys. Lett. **69**, 233 (1996).
- [Bot95] A. Botchkarev, A. Salvador, B. Sverdlov, J. Myoung, H. Morkoc, J. Appl. Phys. **77** (9), 4455, (1995).
- [Bou83] F. Boulitrop, D. J. Dunstan, Phys. rev. **B 28**, 5923, (1983).
- [Bra94a] M. S. Brandt, J. W. Ager III, W. Götz, N. M. Johnson, J. S. Harris jr., R. J. Molnar, T. D. Moustakas, Phys. Rev. B **49** (20), 14758 (1994).
- [Cas69] H. C. Casey Jr., D. J. Silversmith, J. Appl. Phys. **40**, 241 (1969).
- [Chr94] N. E. Christensen, I. Gorczyaca, Phys. Rev. **B 50** (7), 4397, 1994.

- [Clu98] M. D. McCluskey, C. G. van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, N. M. Johnson, Appl. Phys. Lett. **72**, 2725 (1998).
- [Dum65] D. J. Dumin, G. L. Pearson, J. Appl. Phys. **36**, 3418 (1965).
- [Dun84] D. J. Dunstan, F. Boulitrop, Phys. Rev. **B 30**, 5945, (1984).
- [Eas95] D. E. Eason et al., Appl. Phys. Lett. **66**, 115 (1995).
- [Edg94] J. H. Edgar, "Properties of Group III Nitrides", Hrsg. J. H. Edgar, EMIS datareviews series **11**, London (1994).
- [Edm94] J. Edmond, H. Kong, V. Dimitriev, Inst. Phys. Conf. Ser. **137**, 515 (1994).
- [Fas98] G. Fasol, Phys. Blätter **54** (1), 18 (1998).
- [Fis95] S. Fischer, C. Wetzel, E. E. Haller, B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **67**, 1298 (1995).
- [Fis99] S. Fischer, *Über die Herstellung von Gallium- und Aluminiumnitrid aus der Gasphase*, Dissertation Justus-Liebig-Universität Gießen, unveröffentlicht.
- [Fit68] D. B. Fitchem, *Physics of Color Centers*, Hrsg. W. B. Fowler, Academic New York, Seite 294 ff, (1968).
- [Fow68] W. B. Fowler, *Physics of Color Centers*, Hrsg. W. B. Fowler, Academic New York, Seite 54 ff, (1968).
- [Fra] Fa. Franco Corradi, Hersteller von Saphir.
- [Fre79] E. C. Freeman, W. Paul, Phys. Rev. **B20**, 716, (1979).
- [Ger61] M. Gershenson, R. M. Mikuljak, J. Appl. Phys. **32**, 1338-1348, (1961).
- [Goe95a] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. **67** (18), 2666 (1995).
- [Goe96] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, R. A. Street, Appl. Phys. Lett. **68** (5), 667, (1996).
- [Göt95] W. Götz, N. M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler, Appl. Phys. Lett. **66**, 1969 (1995).
- [Gra97] A. Graber, R. Averbach, H. Riechert, H. Tews, ICSCIII-N'97 proc. 708 (1997).
- [Gri70] H. G. Grimmeis, B. Monemar, Journal of Applied Physics **41** (10), 4054-4058, (1970).
- [Hal89] M. A. G. Halliwell, M. H. Lyons, S. T. Davey, M. Hockly, C. G. Tuppen, C. J. Gibbings, Semicond. sci. technol. **4**, 10, (1989).

- [Han97] R. Handschuh, Diplomarbeit TU München (1997).
- [Hay60] J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett. **4**, 361, (1960).
- [Hei97] C. Heinlein, J. Grepstedt, T. Berge, H. Riechert, Appl. Phys. Lett. **71**, 341 (1997).
- [Hen68] C. H. Henry, P. J. Dean, J. D. Cuthbert., Phys. Rev. **166**, 754-756, (1968).
- [Hen68a] C. H. Henry, C. P. Slitcher, *Physics of Color Centers*, Hrsg. W. B. Fowler, Academic New York, Seite 352 ff, (1968).
- [Hey96] B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, Appl. Phys. Lett. **68** (5), 643, (1996).
- [Hir93] K. Hiramatsu, T. Detchprohm, I. Akasaki, Japn. J. Appl. Phys. **32**, 1528, (1993).
- [Hir97] K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R. F. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano, K. Oki, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **2**, 6 (1997).
- [Ho96] I. Ho, G. B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett. **69**, 2701 (1996).
- [Jac80] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, D. Fournier, Appl. Optics **20**, 1333, (1980).
- [Jar85] M. Jaros, Rep. Prog. Phys. **48**, 1091 (1985).
- [Joh97] M. A. L. Johnson, W. C. Hughes, W. H. Rowland, Jr., J. F. Schetzina, M. Leonhard, H. S. Kong, J. A. D. Edmond, J. Zavada, J. Crystal Growth **175/6**, 72, (1997).
- [Joh98] M. A. L. Johnson, Z. Yu, J. D. Brown, F. A. Koeck, N. A. El-Masry, H. S. Kong, J. A. Edmond, J. W. Cook, J. F. Schetzina, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **3**, (1998).
- [Kai97] S. Kaiser, H. Preis, W. Gebhardt, O. Ambacher, H. Angerer, M. Stutzmann, A. Rosenauer, eingereicht bei J. Appl. Phys.
- [Kal97] E. V. Kalashnikov, V. I. Nikolaev, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **2**, 3 (1997).
- [Kei65] T. Keil, Phys. Rev. **140**, A601, (1965).
- [Kim94] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B **40**, 1502, (1994).
- [Kim96] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16310, (1996).

- [Kle90] W. Kleber, "Einführung in die Kristallographie", Verlag Technik Berlin, (1990).
- [Kog91] K. Koga, T. Yamaguchi, Progr. Crystal Growth and Charact. **23**, 127 (1991).
- [Kun94] P. Kung, C. j. Sun, A. Saxler, H. Ohsato, M. Razhegi, J. Appl. Phys. **75**, 4515, (1994).
- [Kur98] F. Kurth, *Photolumineszenzuntersuchungen an GaN Epitaxieschichten*, Diplomarbeit Justus-Liebig-Universität Gießen (1998).
- [Lan84a] Landolt-Börnstein, Vol. III/17c, Ed. M. Schulz u. H. Weiss, Springer Verlag, Berlin (1984).
- [Lan84b] Landolt-Börnstein, Vol. III/17a, Ed. O. Madelung, Springer Verlag, Berlin (1984).
- [Lax52] M. Lax, J. Chem. Phys. **20**, 1752, (1952).
- [Lau87] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, M. Cardona, Phys. Rev. B **35**, 9174 (1987).
- [Leh51] K. Lehovec, G. A. Accardo, E. Jamgochian, Phys. Rev. **83**, 603, (1951).
- [Lei65] R. C. C. Leite, J. C. Sarace, D. H. Olson, B. G. Cohen, J. M. Whelan, A. Yariv, Phys. Rev. **137**, 1583 (1965).
- [Loe59] E. E. Loebner, E. W. Poore, Phys. Rev. Lett. **3**, 23-25, (1959).
- [Log86] S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, M. Garriga, Phys. Rev. B **34**, 2458 (1986).
- [Los23] O. V. Lossew, Telegrafia-Telefonia **18**, 61-63, (1923).
- [Mas98] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett. **72**, 40 (1998).
- [Mat74] J. W. matthews, A. E. Blakeslee, J. Crystal Growth **27**, 118, (1974).
- [Met95] R. A. Metzger, Turning blue to green, Compound Semiconductors, **July/August**, 26, (1995).
- [Mey95] B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber, H. C. Alt, T. Detchprohm, A. Amano, I. Akasaki, Solid State Communications Vol. 95, No. 9, 597 (1995).
- [Mey97] B. K. Meyer, M. Topf, W. Kriegseis, I. Dirnstorfer, D. Meister, , ICSCIII-N'97 proc. 686 (1997).
- [Mey99] B. K. Meyer, private Mitteilung.

- [Moh95] S. N. Mohammad, A. A. Salvador, H. Morkoc, Proc. IEEE **83** (10), 1306, (1995).
- [Mol93] R. J. Molnar, T. Lei, T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. **62** (1), 72, (1993).
- [Mon97] B. Monemar, ICSCIII-N'97 proc. 687, (1997).
- [Mor66] T. N. Morgan, Phys. Rev. **148**, 890 (1966).
- [Mou92] T. D. Moustakas, R. J. Molnar, T. Lei, G. Menson, C. R. Eddy jr., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **242**, 427 (1992).
- [Nak91a] S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1705 (1991).
- [Nak91b] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1708 (1991).
- [Nak92] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2883 (1992).
- [Nak93] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. appl. Phys. **32**, L8 (1993).
- [Nak94a] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Appl. Phys. Lett. **64**, 1687 (1994).
- [Nak94b] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, J. Appl. Phys. **76**, 8189 (1994).
- [Nak95a] S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa, S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995).
- [Nak95b] S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa, S. Nagahama, Appl. Phys. Lett. **67**, 1868 (1995).
- [Nak95c] S. Nakamura, M. Senoh, N. Isawa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1332 (1995).
- [Nak95d] S. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A **13**(3), 705, (1995).
- [Nak96a] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Isawa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (7A), L797 (1995).
- [Nak97a] S. Nakamura, G. Fasol, The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers, Springer 1997.
- [Nak98] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Isawa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 309 (1998).
- [Nie97] R. Niebuhr, K. H. Bachem, U. Kaufmann, M. Maier, C. Merz, B. Santic, P. Schlotter, J. Electronic Materials **26**, 1127 (1997).
- [Nin96] X. J. Ning, F. R. Chien, P. Pirouz, J. W. Yang, M. A. Khan, J. Mater. Res. **11**, 580, (1996).
- [Pan71] J. I. Pankove, E. A. Miller, J. E. Berkeyheiser, RCA Review **32**, 383, (1971).

- [Pan71a] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, (1971).
- [Par55] R. H. Parmenter, Phys. Rev. **97**, 587-598 (1955).
- [Per96] P. Perlin, E. Litwin-Staszewska, B. Suchanek, W. Knap, J. Camassel, T. Suski, R. Piotrkowski, I. Grzegory, S. Porowski, E. Kaminska, J. C. Chervin, Appl. Phys. Lett. **68** (8), 1114, (1996).
- [Per96a] P. Perlin, M. Osinski, P. G. Eliseev, V. A. Smagley, J. Mu, M. Banas, P. Sartori, Appl. Phys. Lett. **69** (12), 1680 (1996).
- [Pod96] B. Podor, Semicond. Sci. Technol., **11**, 827 (1996).
- [Poh21] R. W. Pohl, B. Gudden, Z. Phys. **2**, 192-194, (1921).
- [Pol96] A. Polian, M. Grimsdich, I. Grzegory, J. Appl. Phys. **79**, 3343, (1996).
- [Pow90] R. C. Powell, G. A. Tomasch, Y.-W. Kim, J. A. Thornton, J. E. Greene, "Diamond, Silicon Carbide and related wide band gap semiconductors" ed. J. T. Glass, R. Messier, N. Fujimori, Pittsburgh MRS Symp. Proc. **162**, 525, 1990.
- [Por89] S. Porowski, I. Grzegory, J. Jun, in "High Pressure Chemical Synthesis", Hrsg. J. Jurczak u. B. Baranowski, Elsevier Amsterdam, (1989).
- [Ram96] M. Ramsteiner, J. Menninger, O. Brandt, H. Yang, K.-H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **69**, 1276, 1996.
- [Ram97] M. Ramsteiner, J. Menninger, O. Brandt, H. Yang, K.-H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **70**, 910, 1997.
- [Ren96] B. G. Ren et al, J. Appl. Phys **79**, 2675, (1996).
- [Rie96] W. Rieger, T. Metzger, H. Angerer, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. **68** (7), 970, (1996).
- [Rie97] H. Riechert, R. Averbeck, A. Graber, M. Schienle, U. Strauß, H. Tews, Mat. Res. Soc. Proc. **449**, 149 (1997).
- [Rie97a] W. Rieger, *Untersuchung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von GaN und AlN und deren Legierungen*, Ausgewählte Probleme der Halbleiterphysik und Technologie, Vol.5, München (1997).
- [Rie97b] H. Riechert, R. Averbeck, U. Barnhöfer, A. Graber, H. Tews, proc. ICNS'97 Tokushima, (1997).
- [Rie98] H. Riechert private Mitteilung.

- [Rod73] D. L. Rode, Phys. Stat. Solidi **B55**, 687, (1973).
- [Rou07] H. J. Round, Electron. World **149**, 308-309, (1907).
- [Rüh65] R. A. Rührwein, US-Patent 3218205, (1965).
- [Sak95] H. Sakai, T. Koike, H. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Yamasaki, M. Koike, H. Amano, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1431, (1995).
- [Sch84] E. F. Schubert, E. O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, H. J. Queisser, Phys. Rev. B **30**, 813 (1984).
- [Sch92] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, Phys. Rev. **45**, B8989, (1992).
- [Sch95] J. F. Schetzina, Mat. Res. Soc. Proc. **395**, 123, (1995).
- [Sch97] R. B. Schwarz, K. Khachatryan. E. R. Weber, Appl. Phys. Lett. **70**, 1122, (1997).
- [Sch97a] M. A. L. Johnson, N. A. El-Masry, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, ICSCIII-N'97 proc. 298 (1997).
- [Sch97b] F. Scholz, V. Härle, F. Steuber, A. Sohmer, H. Bolay, V. Syganow, A. Dörnen, J.-S. Im, A. Hangleitner, J.Y. Duboz, P. Galtier, E. Rosenechner, O. Ambacher, D. Brunner, H. Lakner, Mat. Res. Soc. Proc. **449**, 3 (1997).
- [Sch98] S. R. Schmidt, R. G. Launsby „Understanding industrial designed experiments“, Air Academy Press & Associates, Colorado Springs (1998).
- [Sei83] W. Seifert, R. Franzheld, E. Butter, H. Sobotta, V. Reide, Crys. Res. Technol. **18**, 383, (1983).
- [She79] A. U. Sheleg, V. A: Savastenko, Inorg. Mater. **15**, 1257, (1979).
- [Shu95] M. S. Shur, M. A. Kahn, Electrochemical Soc. Proc. **95** (21), 128, (1995).
- [Sie97] H. Siegle, I. Loa, P. Thurian, L. Eckey, A. Hoffmann, I. Broser, C. Thomsen, Appl. Phys. Lett. **70**, 909, 1997.
- [Sta96] W. Stadler, *Defekte und Kompensation in II-VI-Halbleitern*, Dissertation Technische Universität München, (1996).
- [Ste99] G. Steude, *Optische Charakterisierung von AlGaIn*, Dissertation Justus-Liebig Universität Gießen (1999).
- [Sto75] A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids: Electronic Structure in Insulators and Semiconductors*, Clarendon Oxford, (1975).
- [Str92] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B10 (4), 1237, (1992).
- [Str94] S. Strite, Plenarvortrag, DPG Frühjahrstagung, Münster (1994).

- [Tak97] T. Takeuchi, h. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L177, (1997).
- [Tan96] Tanaka et al, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, Part 4, **3**, 1641, (1996).
- [Tew96] H. Tews, R. Averbeck, A. Graber, H. Riechert, Electronic Letters **32** (21), 2004, (1996).
- [Tho65] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, C. J. Frosch, Phys. Rev. Lett. **15**, 857-860, (1965).
- [Tho65a] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, W. M. Augustyniak, Phys. Rev. **140**, A202, (1965).
- [Tya77] V. A. Tyagai, A. M. Evstigneev, A. N. Krasiko, A. F. Malakhov, V. Ya, Sov. Phys. Semicond. **11**, 1257, 1977.
- [Urb53] F. Urbach, Phys. Rev. **92**, 1324 (1953).
- [Var67] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149, (1967).
- [Vec73] J. A. van Vechten, Phys. Rev. B **7**, 1479, (1973).
- [Vin84] L. Vina, S. Logothetidis, M. Cardona Phys. Rev. B **30**, 1979 (1984).
- [Vol96] Volm et al., Phys. Rev. B **53** (24), 16543, (1996).
- [Wel52] H. Welker, Zeit. Naturf. **7a**, 744-749, (1952).
- [Xie92] W. Xie et al., Appl. Phys. Lett. **60**, 1999 (1992).
- [Yan96] H. Yang, O. Brandt, K. Ploog, Phys. Status Solidi **194**, 109 (1996).
- [Yeh92] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. **B46** (16), 10086, 1992.
- [Yim74] W. M. Yim, R. J. Paff, J. Appl. Phys. **45**, 1456, 1974.

10 Publikationen

- [Rie98] „Model for the MBE-growth of ternary nitrides“
H. Riechert, R. Averbeck, U. Barnhöfer, D. Bernklau, A. Graber, Intern. GaN Workshop, Schloss Ringberg Deutschland, (1998).
- [Gra97] „Optical Characterization of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers and GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN double heterostructures“
A. Graber, R. Averbeck, H. Riechert, H. Tews, International Conference on SiC and III-Nitrides ICSCIII-N'97, Stockholm Schweden, 708 (1997).
- [Rie97] „Device Quality GaN and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ grown by RF-assisted MBE“
H. Riechert, R. Averbeck, U. Barnhöfer, A. Graber, H. Tews, Proc. 2nd Intern. Conf. Nitride Semiconductors, Tokushima Japan, Ed. K. Hiramatsu, 30 (1997).
- [Jia97] „Electronic and vibrational Raman scattering in resonance with yellow luminescence transitions in GaN on sapphire substrates“
D. S. Jiang, M. Ramsteiner, O. Brandt, K. H. Ploog, A. Graber, H. Riechert, H. Tews, 24th Intern. Symp. on Compound Semiconductors ISCS'97, San Diego USA, (1997).
- [Rie97a] „MBE growth of (In)GaN for LED applications“
H. Riechert, R. Averbeck, A. Graber, M. Schienle, U. Strauß, H. Tews, MRS Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **449**, 149 (1997).
- [Fis97] „Shallow donors in epitaxial GaN“
S. Fischer, D. Volm, D. Kovalev, B. Averboukh, A. Graber, H. C. Alt, B. K. Meyer, Materials Science and Engineering **B43**, 192 (1997).
- [Tew96] „Blue and green electroluminescence from MBE grown GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ heterostructures“
H. Tews, R. Averbeck, A. Graber, H. Riechert, Electronic Letters vol. **32**, no. 21, 2001 (1996).
- [Mey96] „Free and donor bound exciton recombination in GaN films on sapphire and 6H-SiC substrates“
B. K. Meyer, D. Volm, D. Kovalev, B. Averboukh, A. Graber, H. C. Alt, H. Amano, I. Akasaki, 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Eds. M. Scheffler, World Scientific Publishing, vol. 4, 2905 (1996).
- [Alt95] „The effective mass donor in Gallium Nitride“
H. C. Alt, B. K. Meyer, D. Volm, A. Graber, 18th Int. Conf. on Defects in Semiconductors ICDS-18, Sendai Japan, (1995).
- [Mey95] „Shallow donors in GaN-The binding energy and the electron effective mass“
B. K. Meyer, A. Graber, D. Volm, H. C. Alt, Solid State Communications, vol. 95, no. 9, 597 (1995).

11 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn **Prof. Dr. B. K. Meyer** von der Universität Gießen, für die Vergabe des interessanten Themas und für sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit. Besonders bedanken möchte ich mich dafür, daß ich als „externer“ Doktorand sehr freundschaftlich am Institut aufgenommen wurde und trotz der großen Entfernung die Betreuung so problemlos funktionierte. Die Aufenthalte in Gießen waren immer sehr angenehm und konstruktiv.
- Herrn **Dr. H. Riechert**, Herrn **Dr. R. Averbek**, Frau **D. Bernklau** und Herrn **Dr. H. Tews** von der Firma SIEMENS, für die Möglichkeit die vorliegende Arbeit in der MBE Gruppe von ZT KM4 anfertigen zu können, für die Betreuung vor Ort und die gute Atmosphäre in der Gruppe.
- Den Praktikanten **Stefan Schöffberger** und **Quirin Sterner** für die unzähligen durchgeführten Lumineszenzmessungen.
- Frau **B. Jobst** und **Dr. M. Schuster** für die Röntgenmessungen.
- Herrn **Prof. Dr. H.-C. Alt** für die Vermittlung der Kontakte zur Firma SIEMENS und die Möglichkeit der Reflexionsmessungen.
- Herrn **Dr. J. Ringling**, Herrn **Dr. M. Ramsteiner** und Herrn **Prof. Dr. S. Jiang** vom Paul Drude Institut für Festkörperphysik PDI in Berlin für die freundliche Aufnahme und Unterstützung bei den zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen.
- Herrn **F. Bertram** von der Otto-von-Guericke Universität Magdeburg für die Kathodolumineszenzmessungen.
- Herrn **Dr. M. Kunzer** vom Fraunhofer Institut für angewandte Festkörperphysik IAF in Freiburg für die Photoreflektometriemessungen.
- Den Herrn **Dr. S. Fischer** und **Dr. H. Möller** für die anregenden Diskussionen und das Korrekturlesen des Manuskripts.
- Herrn **Th. Peters** für die Unterstützung bei Hardware Problemen.
- Meinen **Eltern**, die mein Physikstudium erst ermöglicht und mich immer unterstützt haben.
- Ganz besonders möchte ich mich jedoch bei meiner **Frau Michaela** und meinem **Sohn Lukas** bedanken, die meine schlechte Laune und wenige gemeinsame Zeit während des Fertigstellens der Arbeit ertragen mußten und ohne deren Unterstützung und Aufmunterung ich diese Arbeit sicher noch nicht fertiggestellt hätte.